

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053272
(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/628
B01J 19/00
C04B 35/64
C04B 41/87

(21)Application number : 05-219280

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
NISSHIN FLOUR MILLING CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.1993

(72)Inventor : YOSHIDA HARUO
KUME MASAICHI
YAMADA YUKIYOSHI
FUYUKI TADASHI
AKIYAMA SATOSHI
HAMADA YOSHIKI
KURODA EISUKE

(54) COATED CERAMIC SEMIFINE PARTICLES, CERAMIC-BASED SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high performance ceramic-based sintered compact having a uniform, dense, tightly sintered and highly controlled microstructure.

CONSTITUTION: Core particles made of ceramic semifine particles having $>10\mu\text{m}$ average particle diameter in the frequency distribution on volume basis are dispersed in gas at $\geq 80\%$, $\geq 90\%$, $\geq 95\%$, $\geq 97\%$ or $\geq 99\%$ dispersity in accordance with the particle diameter and the dispersed core particles are collided against or brought into contact with a precursor of a coat forming material to coat the surfaces of the separate particles with the coat forming material. The resulting coated semifine ceramic particles are sintered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53272

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/628				
B 0 1 J 19/00	N	8822-4G		
C 0 4 B 35/64				

C 0 4 B 35/ 00	B
35/ 64	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-219280

(22) 出願日 平成5年(1993)8月12日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 高木 千嘉 (外3名)

(71) 出願人 000226998

日清製粉株式会社

東京都中央区日本橋小網町19番12号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(72) 発明者 吉田 晴男

愛知県名古屋市中区尾上町1番地の2 尾上団地第5号棟第1406号室

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆セラミックス準微粒子、セラミックス基焼結体及びその製造法

(57) 【要約】

【構成】 体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越えるセラミックス準微粒子からなる芯粒子粉体を気中に分散させ、この分散した芯粒子粉体の粒子を粒径に応じて分散度 β が80%以上、90%以上、95%以上、97%以上又は99%以上である分散状態で被覆形成物質前駆体と接触又は衝突させることによって、単一粒子の表面を被覆形成物質で被覆した被覆されたセラミックス準微粒子を得、これを焼結することによりセラミックス基焼結体を製造する。

【効果】 本方法により、均一で、緻密で、且つ強固に焼結された、高度に制御された微組織を有する高性能なセラミックス基焼結体を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックスの準微粒子からなる芯粒子粉体を被覆空間に投入し、気相を経て生成する被覆形成物質前駆体及び／又は気相状態の被覆形成物質前駆体を、この芯粒子粉体の準微粒子に接触及び／又は衝突させて、芯粒子粉体の準微粒子の表面を被覆形成物質で被覆して得られる被覆されたセラミックス準微粒子であつて

(A) 準微粒子高分散処理手段群の最終処理手段が、

(a) この芯粒子粉体の準微粒子を気中に分散させる分散手段、及び (b) 芯粒子粉体の準微粒子を気中に分散させた芯粒子粉体の粒子と気体との混合物において低分散芯粒子粉体部分を分離し、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を選択する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段とこの高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段により選択分離された低分散芯粒子粉体部分を準微粒子高分散処理手段群中の分散手段の内の最終分散手段及び／又は最終分散手段以前の処理手段に搬送するフィードバック手段とを備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段、から選ばれる準微粒子高分散処理手段群により、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を、気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とする分散工程、

(B) この分散工程で分散させた芯粒子粉体の粒子を、その平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下のときには分散度 β が 80% 以上、 $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下のときには分散度 β が 90% 以上、 $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下のときには分散度 β が 95% 以上、 $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下のときには分散度が 97% 以上、 $800\mu\text{m}$ を越えるときには分散度が 99% 以上の分散状態で、被覆空間の被覆開始領域において被覆形成物質前駆体と接触及び／又は衝突させて被覆を開始する被覆工程、からなる被覆手段によって調製された、被覆セラミックス準微粒子。

【請求項 2】 前記被覆されたセラミックス準微粒子が、被覆されたセラミックス準微粒子の被覆形成物質を介して接触状態で集合塊を形成した被覆されたセラミックス準微粒子の集合塊を、解砕及び／又は破砕する被覆されたセラミックス準微粒子集合塊の解砕・破砕工程、及び／又はこの被覆されたセラミックス準微粒子集合塊と一次粒子単位の被覆されたセラミックス準微粒子とを選択分離する選択分離工程を更に経て調製されたものである

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の被覆セラミックス準微粒子。

【請求項 3】 前記、セラミックスの準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を構成する物質のビッカース硬度が 4000 を越えないものである、請求項 1 又は 2 に記載の被覆セラミックス準微粒子。

【請求項 4】 被覆されたセラミック準微粒子が、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群による分散工程を設け、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の準微粒子・気体混合物を被覆工程に直接放出するか、又は分散工程と被覆工程の間に、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を放出する放出部から、搬送に不可避の、中空部材、中空を形成する部材からなる中間部材、及びパイプから選択される一種類又はそれ以上の部材を介して搬送するか、及び／又は、前記分散性能で気中に分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の粒子の気中分散状態を維持する気中分散維持手段、前記分散性能で気中に分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の粒子の気中分散状態を高める気中分散促進手段、芯粒子粉体の粒子と気体との混合物の内の、低分散芯粒子粉体部分を分離し、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を選択する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段の一種類又はそれ以上を介し

て搬送して調製されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の被覆セラミックス準微粒子。

【請求項 5】 被覆されたセラミックス準微粒子が、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群による分散工程の一部以上と前記被覆工程の一部以上とを、空間を一部以上共有して行うことにより調製されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の被覆セラミックス準微粒子。

【請求項 6】 被覆されたセラミックス準微粒子が、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の

最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする空間領域の内の高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の芯粒子粉体の粒子の全ての粒子が通過する面を含む空間領域に、被覆空間の被覆開始領域を位置せしめるか、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする空間領域の内の、回収手段の回収部に回収する全ての粒子が通過する面を含む空間領域に、被覆空間の被覆開始領域を位置せしめることにより調製されたものであることを特徴とする、請求項 1、4 又は 5 に記載の被覆セラミックス準微粒子。

【請求項 7】 使用する、芯粒子粉体の準微粒子の粒度分布が、平均粒子径を D_H としたとき、体積基準頻度分布で $([D_H/5, 5D_H], \geq 90\%)$ であることを特徴とする、請求項 1、4、5 又は 6 に記載の被覆セラミックス準微粒子。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 に記載の被覆されたセラミックス準微粒子又は被覆されたセラミックス準微粒子を含む混合物を焼結することを特徴とするセラミックス基焼結体の製造法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載のセラミックス基焼結体の製造法により製造したセラミックス基焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックス準微粒子表面に被覆形成物質を被覆した被覆セラミックス準微粒子、この被覆セラミックス準微粒子又はこの被覆セラミックス準微粒子を含む混合物を焼結するセラミックス基焼結体の製造法、及びこの方法で得られるセラミックス基焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、セラミックス基焼結体はその組織の微細化や均質化を図った開発研究が精力的に進められてきているが、用途の明確な材料については、敢えて粒子径が相対的に大きい、例えば平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越えるセラミックス準微粒子を使用することが大変効果的となる。

【0003】例えば、硬質で耐摩耗性のセラミックス焼結体は、高硬度セラミックス準微粒子を比較的多量に分散させた準微粒子分散型のセラミックス準微粒子の焼結で製造可能となるが、この場合原材料の高硬度セラミックス準微粒子が重要である。また、高靱性セラミックス基焼結体は、等軸状とは異なり、板状、棒状等のアスペクト比が多少大きいセラミックス準微粒子を比較的多量に含有するセラミックス粒子の焼結で製造可能となるが、この場合にもこのアスペクト比が多少大きいセラミックス準微粒子が大変有用である。

【0004】これらのセラミックス準微粒子が分散したセラミックス基焼結体は、このセラミックス準微粒子とその周りの微組織との、欠陥や気孔のない緊密な焼結により絶大な準微粒子分散効果が発揮される。そのためにはこのセラミックス準微粒子とその周りの微組織との焼結を促進する焼結助剤や結合剤、或はこの準微粒子の粒子形状が保たれるような粒界制御物質等の存在が欠かせない。

【0005】従来、このような焼結助剤や結合剤、或は粒界制御物質等の添加物質の添加は専ら粉体混合法により行なわれてきた。

【0006】しかし、粉体混合法では、混合時の不純物の混入が避けられないのみならず、原理的に組織の均一化に限度があり、添加物質の粒子が相対的に極めて微細であっても理想的な均一な混合、即ちセラミックス準微粒子にこの添加物質の粉体粒子がむらなく行き渡る均一な分散は極めて困難である。仮にこの均一な分散が実現されたとしても、この添加物質の粉体粒子が粒子単位で混合されるために、均一の意味にも限界がある。特に相対的にその量が少ない場合、分布むらが必然的にできる。

【0007】現実には、多くの場合、セラミックス準微粒子が集中し、又は添加物質の粉体粒子が凝集してセラミックス基焼結体中に塊状に存在したり、或いは焼結体中で偏在してセラミックス基焼結体の性能を著しく低下させる。

【0008】従って、セラミックス準微粒子一個一個に

確実に添加物質を分布させる必要がある。しかも、セラミックス準微粒子と周りの微組織との緻密な焼結のために、セラミックス準微粒子表面への高度に制御された均一な被覆、即ち個々のセラミックス準微粒子の表面に一樣な形態の被覆で、且つこの一樣な被覆が個々の全てのセラミックス準微粒子に漏れがなくなされた被覆が要求される。しかもこの高度に制御された均一な被覆は、その粒子径が大きくなければそれだけ未被覆部分が殆どない均一な被覆が求められる。

【0009】このように高度に制御された均一な被覆を施した被覆されたセラミックス準微粒子の製造、及びこの被覆されたセラミックス準微粒子を用いた高性能なセラミックス基焼結体の製造が強く望まれている。

【0010】このセラミックス準微粒子への被覆形成物質の被覆法としては、気相法、湿式メッキ法など種々の方法が考慮されうるが、中でも気相法は、原理的に、

(1) 雰囲気気の制御が容易である、(2) 基本的に目的のセラミックス基焼結体とする前記添加物質を被覆形成物質とする被覆形成物質の選択に制限がなく、活性金属を始めとする金属単体物質、窒化物、炭化物、硼素物、酸化物など、いろいろな種類の物質を被覆できる、

(3) 目的とする被覆形成物質を、不純物を混入することなく被覆できる、(4) 被覆量を任意に制御できるなど、他の被覆法では成し得ない大きな特徴がある。

【0011】しかし、以下の理由により、公知の技術として提案されている種々の被覆装置や被覆方法では前記高度に制御された均一な被覆が成し得なかった。

【0012】即ち、セラミックス準微粒子は、微粒子程は凝集力が強くないが、それでもこの準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子であるセラミックス準微粒子を一個一個単位の単一粒子状態とすることができなかった。このため、凝集して他のセラミックス準微粒子により遮られたところではこのセラミックス準微粒子表面に未被覆部分が残存した。前記のように高度に制御された均一な被覆が求められているにもかかわらず、セラミックス準微粒子ではこの程度の凝集力とは言えこの凝集力による影響が甚大で、大変深刻な問題となっていたというのが実状である。

【0013】例えば、特開昭58-31076号公報に開示されている装置・方法によれば、PVD装置内に設置された容器の中に芯粒子粉体の粒子を入れ、容器を電磁気的な方法により振動させ、前記容器内の芯粒子を転動させながらPVD法により被覆する。また、特開昭61-30663号公報に開示されている装置によれば、PVD装置内に設置された容器の中に芯粒子粉体の粒子を入れ、容器を機械的な方法により振動させ、前記容器内の芯粒子を転動させながらPVD法により被覆することができるとされている。しかし、これらの容器の振動によりセラミックス準微粒子である芯粒子粉体の粒子を転動させながら被覆する装置或いは方法では、実際に

は、準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子は何層にも重なった状態で摺動するのみで単一粒子状態で被覆できなかった。

【0014】特開平3-153864号公報に開示されている装置及び方法は、内面に障壁及び／又は凹凸を備えた回転容器内に粒子を入れ、この回転容器を回転しながら蒸着法により芯粒子表面に表面を行なうことを目的とするものであるが、このような装置或いは方法においては、セラミックス準微粒子である準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子は、何層にも重なった状態で多くの粒子が接触したまま軽く攪拌されるだけで、単一粒子状態で被覆できなかった。

【0015】特開昭58-141375号公報には、反応ガス雰囲気中におかれた粉体を反応ガスの流れと重力の作用とによって浮遊させて、反応ガスの化学反応により生成される析出物質によって粉体の表面を被覆する装置が開示されている。又、特開平2-43377号公報には、粒子を減圧下において流動化させながら、熱化学反応処理を行い被覆を行なう方法が開示されている。

又、特開昭64-80437号公報には、低・高周波合成音波により芯粒子粉体の凝集体を崩して流動化させ被覆する方法が開示されている。しかし、これらの気流や振動により準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子の流動層利用する方法又は装置では、全ての芯粒子を同じ様に単一粒子状態で独立に流動、浮遊させることは事実上不可能であり、セラミックス準微粒子である粒子同士が陰になってできる各粒子の被覆むらをなくすことができなかった。

【0016】特開昭54-153789号公報には、金属の蒸気を発生させた真空容器内を粉末材料を落下させ金属を被覆する装置が開示されている。又、特開昭60-47004号公報には真空槽中の高周波プラズマ領域にモノマーガスと粉体粒子を導入し、プラズマ重合により有機物の被覆膜を形成させる方法が開示されている。これらの装置或いは方法の如く、単に導入するだけではセラミックス準微粒子である芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子は、単一粒子状態でない凝集体を形成して落下するだけで、粒子の陰ができて被覆むらができたり、凝集体の内部の粒子は全く被覆されなかったり、或いは互いに被覆量の違いが生じてしまった。

【0017】特開昭62-250172号公報には、前処理として、ジェットミル処理した粉体を、減圧加熱処理室で滞留せしめ、ここで加熱処理を施した後、粉体フィーダーでスパッタリング室に自然落下により導入せしめ、ターゲットを垂直に設けた円筒状のスパッタリング室に自然落下させ被覆させる装置及び方法が開示されている。又、特開平2-153068号公報には、前処理として、ジェットミル処理した粉体を、減圧加熱処理室で滞留させ、ここで加熱処理を施した後、粉体フィーダ

ーでスパッタリング室のスパッタリング源を納めた回転容器に（単一粒子でない）粉体状で導入し、容器を回転させた状態でスパッタリングする装置及び方法が開示されている。これら装置及び方法では、被覆前の加熱工程で、ジェットミル処理したセラミックス準微粒子の芯粒子粉体を滞留させる工程があり、加熱工程でのこの粉体の滞留のため再び単一粒子状態でない凝集体を形成し、結局被覆工程ではこの凝集体は単一粒子状態にはならない。

【0018】以上のように、これまでのものでは、いずれも準微粒子のセラミックス粒子である芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子のセラミックス粒子からなる芯粒子粉体の粒子に被覆する装置或いは方法としての問題解決はなされておらず、準微粒子のセラミックス粒子である芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子のセラミックス粒子からなる芯粒子粉体の粒子は、現実には接触したままの凝集体の状態で被覆処理に供され、そのために各粒子への高度に制御された均一な被覆がなされることはなかった。すなわち高度に制御された均一な被覆がなされる被覆されたセラミックス準微粒子の製造方法もそのための製造装置もなかった。それが為、セラミックス準微粒子一個一個に結合材となる物質及び／又は焼結助剤となる物質を被覆形成物質として、気相被覆法により高度に制御された均一な被覆を施した被覆されたセラミックス準微粒子作製できず、前記高性能なセラミックス基焼結体も製造できなかった。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】従って、現実には、被覆されるべきセラミックス準微粒子であって、例えば10 μ mを越える平均粒子径の粒子である準微粒子の芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子の単一粒子単位に、結合材となる物質及び／又は焼結助剤となる物質を被覆形成物質として被覆を施した被覆されたセラミックス準微粒子の提供と、この被覆されたセラミックス準微粒子による高性能なセラミックス基焼結体及びその製造方法が強く求められている。

【0020】本発明は、準微粒子のセラミックス粒子である芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子のセラミックス粒子からなる芯粒子粉体の粒子へ単一粒子単位に、結合材となる物質及び／又は焼結助剤となる物質被覆形成物質として被覆を施した被覆されたセラミックス準微粒子、及びこの被覆されたセラミックス準微粒子による、組織が微細かつ均質であり、そして高性能なセラミックス基焼結体及びその製造法を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、準微粒子のセラミックス粒子である芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子のセラミックス粒子からなる芯粒子粉体の粒子の単一

子単位に、目的のセラミックス基焼結体製造のための添加物質を被覆形成物質として被覆させるためには、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越えるセラミックス粒子である芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中のこの芯粒子粉体の準微粒子に、分散度 β が準微粒子の粒径に応じて 80% 以上、 90% 以上、 95% 以上、 97% 以上又は 99% 以上である高い分散状態の被覆空間の被覆開始領域で、被覆を開始しなければならないことを見出した。

【0022】即ち、本発明の被覆されたセラミックス準微粒子は、セラミックスの準微粒子からなる芯粒子粉体を被覆空間に投入し、気相を経て生成する被覆形成物質前駆体及び／又は気相状態の被覆形成物質前駆体を、この芯粒子粉体の粒子に接触及び／又は衝突させて、芯粒子粉体の粒子の表面を被覆形成物質で被覆して得られる被覆されたセラミックス準微粒子であって、

(A) 準微粒子高分散処理手段群の最終処理手段が、

(a) この芯粒子粉体の粒子を気中に分散させる分散手段、及び (b) 芯粒子粉体の粒子を気中に分散させた芯粒子粉体の粒子と気体との混合物において低分散芯粒子粉体部分を分離し、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を選択する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段とこの高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段により選択分離された低分散芯粒子粉体部分を準微粒子高分散処理手段群中の分散手段の内の最終分散手段及び／又は最終分散手段以前の処理手段に搬送するフィードバック手段とを備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段、から選ばれる準微粒子高分散処理手段群により、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を、気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とする分散工程、

(B) この分散工程で分散させた芯粒子粉体の粒子を、その平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下のときには分散度 β が 80% 以上、 $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下のときには分散度 β が 90% 以上、 $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下のときには分散度 β が 95% 以上、 $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下のときには分散度が 97% 以上、 $800\mu\text{m}$ を越えるときには分散度が 99% 以上の分散状態で、被覆空間の被覆開始領域において被覆形成物質前駆体と接触及び／又は衝突させて被覆を開始する被覆工程、からなる被覆手段によって調製された被覆セラミックス準微粒子に関する。

【0023】更に本発明は、前記被覆されたセラミックス準微粒子が、被覆されたセラミックス準微粒子の被覆形成物質を介して接触状態で集合塊を形成した被覆されたセラミックス準微粒子の集合塊を、解砕及び／又は破砕する被覆されたセラミックス準微粒子集合塊の解砕・

破砕工程、及び／又はこの被覆されたセラミック準微粒子集合塊と一次粒子単位の被覆されたセラミックス準微粒子とを選択分離する選択分離工程を更に経て調製されたものであることを特徴とする被覆セラミックス準微粒子にも関するものである。

【0024】更に本発明は、前記セラミックスの準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を構成する物質のビッカース硬度が 4000 を越えないものである被覆セラミックス準微粒子にも関するものである。

【0025】更に本発明は、被覆されたセラミックス準微粒子が、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は

【0026】体積基準頻度分布で平均粒子径が $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群による分散工程を設け、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を被覆工程に直接放出するか、又は分散工程と被覆工程の間に、準微粒子高分散処理手段群に分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を放出する放出部から、搬送に不可避の、中空部材、中空を形成する部材からなる中間部材、及びパイプから選択される一種類又はそれ以上の部材を介して搬送するか、及び／又は、前記分散性能で気中に分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の粒子の気中分散状態を維持する気中分散維持手段、前記分散性能で気中に分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の粒子の気中分散状態を高める気中分散促進手段、芯粒子粉体の粒子と気体との混

合物の内の、低分散芯粒子粉体部分を分離し、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を選択する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段の一種類又はそれ以上を介して搬送して調製されたものであることを特徴とする被覆セラミックス準微粒子にも関するものである。

【0027】更に本発明は、被覆されたセラミックス準微粒子が、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とする分散性能を有する準微粒子分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする分散性能を有する準微粒子高分散処理手段群による分散工程の一部以上と前記被覆工程の一部以上とを、空間を一部以上共有して行うことにより調製されたものであることを特徴とする、被覆セラミックス準微粒子にも関する。

【0028】更に本発明は、被覆されたセラミックス準微粒子が、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散さ

せて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする空間領域の内の当該高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の芯粒子粉体の粒子の全ての粒子が通過する面を含む空間領域に、被覆空間の被覆開始領域を位置せしめるか、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とする空間領域、又は

【0029】体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とする空間領域、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が、 $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする空間領域の内の、回収手段の回収部に回収する全ての粒子が通過する面を含む空間領域に、被覆空間の被覆開始領域を位置せしめることにより調製されたものであることを特徴とする被覆セラミックス準微粒子にも関する。

【0030】更に本発明は、使用する、芯粒子粉体の準微粒子の粒度分布が、平均粒子径を D_E としたとき、体積基準頻度分布で $([D_E/5, 5D_E], \geq 90\%)$ であることを特徴とする被覆セラミックス準微粒子にも関するものである。

【0031】そして本発明は、上記した被覆されたセラミックス準微粒子又は被覆されたセラミックス準微粒子を含む混合物を焼結することを特徴とするセラミックス

基焼結体の製造法にも関する。そして本発明はまた上記したセラミックス基焼結体の製造法により製造したセラミックス基焼結体にも関する。

【0032】而して、本発明によれば、セラミックスの準微粒子からなる芯粒子粉体の準微粒子又は主に同準微粒子からなる芯粒子粉体の準微粒子であって、その表面が被覆形成物質で被覆されたものを、焼結してセラミックス基焼結体を製造するに際して、上記した表面が被覆形成物質で被覆されたセラミックス準微粒子として、気相法により気相を経て生成する被覆形成物質前駆体及び／又は気相状態の被覆形成物質前駆体と、準微粒子高分散処理手段群の最終処理手段により気中に分散させた10 μ mを越える準微粒子からなる高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とを、被覆空間の被覆開始領域で、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の芯粒子粉体の粒子の分散度を準微粒子の粒径に応じて上記の値とした分散状態で合流させ、接触及び／又は衝突させてセラミックス準微粒子の表面を被覆形成物質で被覆したものをを用いることにより、これまでに得られなかった組織が微細で均質でありそして高性能なセラミックス基焼結体を得ることができた。そして、上記した被覆芯粒子の調製に際して、被覆形成物質前駆体は、原子、分子、イオン、クラスター、原子クラスター、分子クラスター、クラスターイオン等からなる気相を経て生成したばかりのもので、高分散状態のセラミックス準微粒子と接触及び／又は衝突を始めることにより、一次粒子状態の個々の芯粒子の表面に被覆形成物質は強固に結合し、その結果、当該芯粒子の表面を被覆形成物質により単一粒子単位で被覆を施した被覆されたセラミックス準微粒子が製造できるのである。

【0033】以下に本発明を詳細に説明する前に、本明細書中使用する用語をはじめに定義することにし、そして必要によってその用語の具体的内容を説明し、次いで被覆形成物質で被覆されたセラミックス準微粒子の調製がどのような技術的手段によって行なわれるものであるのかの説明を行うことにする。

【0034】被覆されたセラミックス粒子
被覆されたセラミックス粒子とは、被覆が施された下記するセラミックス粒子をいう。例えば、具体的には、被覆形成物質が、超微粒子状、島状、連続質状、一様な膜状、突起物状等の内の一種以上の形態で芯粒子としてセラミックス粒子に被覆された粒子をいう。

【0035】セラミックス準微粒子用原料粉体粒子
本発明に係る、セラミックス粉体粒子が準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子のセラミックス準微粒子の表面に、被覆形成物質で被覆を施した、被覆されたセラミックス準微粒子用のセラミックス粒子の原料粉体粒子には、セラミックス準微粒子を構成する物質のビッカース硬度が4000を越えないセラミックス準微粒子が選択される。セラミックス準微

粒子を構成する物質のビッカース硬度が4000を越えないセラミックス準微粒子とは、ダイヤモンド準微粒子及び高压型窒化硼素準微粒子を除くセラミックス準微粒子のことである。この理由は以下の通りである。ダイヤモンド、及び高压型窒化硼素は、何れも高压安定相で超高硬度物質である。これらは、常圧下では何れも準安定に存在し、高温下では、それぞれ極めて硬質のグラファイト、及びグラファイト型相に相転移する。しかも何れも超難焼結性である。従って、ダイヤモンドや高压型窒化硼素の優れた特性を生かした焼結体を作製するためには、これらが熱力学的に安定な超高压を印加しなければならぬ等、これらの焼結は特別厳しい。

【0036】このことに比べ、ダイヤモンドや高压型窒化硼素を除くセラミックスは、例えば、上記の如く相転移によって突出した優れた特性を著しく失うということではなく、しかも、ダイヤモンドや高压型窒化硼素以上に難焼結性のものはないので焼結が特別厳しいということはない。従って、セラミックス粒子を構成する物質のビッカース硬度が4000を越えないセラミックス準微粒子とは、ダイヤモンド準微粒子及び高压型窒化硼素準微粒子を除くセラミックス準微粒子を言う。このセラミックス準微粒子は、被覆形成物質と反応及び／又は固溶等をしないセラミックス準微粒子を始め、一種以上以上の被覆形成物質と反応及び／又は固溶して目的とする無機化合物、合金、金属間化合物等の一種以上を生成するセラミックスが選択できる。

【0037】気相被覆法

気相被覆法とは、被覆形成物質の原料が、分子流、イオン流、プラズマ、ガス、蒸気、エアロゾルの一種以上からなる気相状態を少なくとも一度は経て被覆する方法、又は気相状態の被覆形成物質の原料により被覆する方法をいう。

【0038】芯粒子

芯粒子とは、被覆を施す対象物となるセラミックス準微粒子をいう。これはまた、母材粒子、種粒子或いは被覆される準微粒子ともいう。この芯粒子を構成する物質は、周期律表第1a、2a、3a、4a、5a、6a、7a、1b、2b、3b、4b、5b、6b、7b、8族の金属、半導体、半金属、希土類金属、非金属の元素の一種類または二種類以上を構成成分とする無機化合物からなるもので、その具体例にはTiC、ZrC、HfC、WC、SiC、B₄C、TaC、NbC、Si₃N₄、TiN、ZrN、AlN、HfN、TaN、TiB、TiB₂、ZrB₂、HfB、HfB₂、BP、Al₂O₃、Al₂SiO₅（ムライト）、ZrO₂（Y₂O₃、MgO又はCaO安定剤を添加したジルコニア：PSZ又は正方晶ジルコニア多結晶体：TZP）、MgAl₂O₄（スピネル）、グラファイト、無定形炭素、アモルファス炭素などが挙げられる。

【0039】そしてこれらのセラミックス粒子を構成す

る物質のビッカース硬度は40000を越えないものとする。

【0040】芯粒子粉体

芯粒子粉体とは、芯粒子からなる粉体をいう。芯粒子粉体の粒子とは、芯粒子粉体を構成する粒子をいう。本発明において被覆に供する準微粒子である芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子は、平均粒子径が体積基準頻度分布で10 μ mを越えるものである。

【0041】好ましくは、平均粒子径を D_{50} としたとき、粒度分布が体積基準頻度分布で ($[D_{50}/5, 5D_{50}]$, $\geq 90\%$) のものである。このような比較的分布の幅の狭い粉体では、平均粒子径で粉体の分散特性又は凝集特性が特徴付けられ、 D_{50} の値に適した条件で準微粒子高分散処理手段群を作用させれば分散できる。

【0042】平均粒子径が10 μ mを越える芯粒子粉体の粒子の粒度分布が、幅広い分布又は互いに離れた複数のピークを持つ分布の粉体では、好適には適当な選択分離処理、例えば分級処理を行ってそれぞれ分級された粉体ごとに、被覆処理を施す。これにより、それぞれ分級された粉体ごとに上記条件の下で、被覆空間の被覆開始領域で分散度 β が80%以上、90%以上、95%以上、97%以上又は99%以上の状態の被覆が開始され、芯粒子粉体の粒子一つ一つの準微粒子に被覆が可能となる。

【0043】被覆形成物質

被覆形成物質とは、被覆を施す対象物に被覆を形成する物質をいう。例えば、具体的には、超微粒子状、島状、連続質状、一様な膜状、突起物状等の内の一種以上からなる形態で芯粒子粉体の粒子に被覆を形成する物質をいう。

【0044】特に、被覆形成物質の形態が超微粒子状の場合、この超微粒子の粒子径は、例えば0.005 μ m \sim 0.5 μ mの範囲のものをいう。

【0045】この被覆形成物質は、被覆形成物質自体がそのまま被覆を形成するか、又は被覆形成物質と芯粒子のセラミックスとが反応して及び／又はセラミックス粒子に固溶して及び／又は二種類以上の被覆形成物質同士が反応して及び／又は固溶して被覆を形成するための目的とする無機化合物、合金、金属間化合物等の一種類又はそれ以上を生成し、被覆されたセラミックス準微粒子の焼結を促進する焼結助剤及び／又は結合材となる単体物質及び／又は化合物及び／又はセラミックス準微粒子の表面改質剤となる単体物質及び／又は化合物から選択される。セラミックス粒子の粒界を制御させる表面改質剤を被覆形成物質としても選択可能である。必要に応じて、例えば、セラミックス準微粒子と焼結助剤及び／又は結合材との化学結合性を高めたり、又は個々のセラミックス準微粒子を任意の物質から隔離させ、これにより、セラミックス準微粒子と任意の物質との反応を抑止

させることができる。何れも、焼結助剤及び／又は結合材としての被覆形成物質の選択の幅が飛躍的に大きく広がり好適である。

【0046】これらの被覆形成物質は、周期律表1a、2a、3a、4a、5a、6a、7a、1b、2b、3b、4b、5b、6b、7b、8族の金属、半導体、半金属、希土類金属、非金属及びその酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物、酸炭化物、炭窒化物、酸炭窒化物、硼化物、珪化物の一種類又はそれ以上、例えばAl、B、Si、Fe、Ni、Co、Ti、Nb、V、Zr、Hf、Ta、W、Re、Cr、Cu、Mo、Y、La、TiAl、Ti₃Al、TiAl₃、TiNi、NiAl、Ni₃Al、SiC、TiC、ZrC、B₄C、WC、W₂C、HfC、VC、TaC、Ta₂C、NbC、Mo₂C、Cr₃C₂、Si₂N₄、TiN、ZrN、Si₂N₂O、AlN、HfN、V_xN (x=1 \sim 3)、NbN、Ta₂N、TiB、TiB₂、ZrB₂、VB、V₃B₂、VB₂、NbB、NbB₂、TaB、TaB₂、MoB、MoB₂、MoB₄、Mo₂B、WB、W₂B、W₂B₅、LaB₆、B₁₃P₂、MoSi₂、BP、Al₂O₃、ZrO₂、MgAl₂O₄ (スピネル)、Al₂SiO₅ (ムライト) の一種類又はそれ以上であることができる。この被覆されたセラミックス準微粒子表面を被覆する被覆形成物質の被覆による添加量は、何れの焼結法を選択しても特に制限はなく、微量から多量までの任意の量を選択できる。

【0047】均一な被覆

一様な膜状の被覆形成物質の場合には、単一粒子において被覆膜の厚さがいたるところで均一であることをいう。被覆形成物質が超微粒子状、島状又は突起物状の場合には、超微粒子状、島状又は突起物状の被覆形成物質が均一な分布で被覆することをいう。被覆形成物質の生成過程で、避けられない不均一さは、均一の範疇に含まれるものである。

【0048】被覆空間に投入の定義

被覆空間に投入とは、例えば、自由落下等の落下によって芯粒子粉体を被覆空間に導入することをいう。搬送ガスにより投入する場合には、芯粒子粉体を芯粒子粉体の準微粒子・気体混合物の流れの方向に乗せて導入したり、気体に乗せて流れの方向へ、或いは気体により方向が変えられて導入することをいう。または、搬送ガスの作用を受けて導入することをもいう。例えば、搬送ガスの波動現象、具体的には非線系波動によって導入することをもいう。或いは、ガス中の音波、超音波、磁場、電子線等によって被覆空間に導入することをもいう。また、外場、例えば電場、磁場、電子線等により導入することをもいう。具体的には、電場、磁場、電子線等により粉体粒子を帯電させ、又は帯磁させ引力又は斥力により被覆空間に導入することをもいう。また、ガスの背圧や減圧によって吸い込まれ、導入することを含む。

【0049】被覆空間

被覆空間とは、被覆形成物質の原料から気相を経て生成する被覆形成物質前駆体及び／又は気相状態の被覆形成物質前駆体と芯粒子粉体の粒子が接触及び／又は衝突する空間をいう。或いは、芯粒子粉体の粒子の表面を被覆形成物質で被覆する空間領域をいう。

【0050】被覆室

被覆室とは、被覆空間を一部以上有する室をいう。より具体的には、被覆室とは、被覆空間を含む仕切られた、又は略仕切られた（略閉じた、半閉じた）室であって、被覆空間を一部以上含む室である。

【0051】気中

気中とは、真空又は気相状態の空間内をいう。ここで、本発明において、気相状態とは、分子流、イオン流、プラズマ、ガス、蒸気等の状態をいう。真空とは、技術的には、減圧状態をさす。どんな減圧下でも、厳密にはガス、分子、原子、イオン等が含まれる。

【0052】被覆形成物質前駆体

被覆形成物質前駆体とは、被覆形成物質の前駆体である。より詳しくは、気相状態の被覆形成物質の原料がそのまま、又は被覆形成物質の原料から気相を経て形成及び／又は合成され、被覆を施す対象物となる準微粒子である芯粒子に被覆を形成する直前までの物質をいう。被覆形成物質前駆体は、被覆形成物質の原料から、気相を経て形成及び／又は合成する限り、状態の制限はない。

$$\beta = \int_0^{D_m^*} f_{m2}(D) dD + \int_{D_m^*}^{\infty} f_{m1}(D) dD$$

D : 粒径(μm)

D_m^* : f_{m1} と f_{m2} の交点となる粒径(μm)

f_{m1} : 完全分散されていると想定される粒度分布である質量基準の頻度分布
($\% / \mu m$)

f_{m2} : ある分散状態の粒子の粒度分布である質量基準の頻度分布($\% / \mu m$)

β : 分散度($\%$)

上式において、粒子径の単位(μm)は規定されるものではない。

【0056】上式は質量基準で表した粒度分布を基にして分散度を評価しているが、本来分散度は体積基準で表した粒度分布を基にして評価されるべきものである。しかし粒子密度が同じである場合には質量基準で表した粒度分布と体積基準で表した粒度分布は同じになる。

被覆形成物質の原料が気相の場合、この原料が被覆形成物質前駆体にもなりうる。被覆形成物質前駆体そのものが気相であってもよい。また、被覆形成物質前駆体が反応性物質の場合は、反応前でもよく、反応中でもよく、反応後でもよい。被覆形成物質前駆体の具体例としては、イオン、原子、分子、クラスター、原子クラスター、分子クラスター、クラスターイオン、超微粒子、ガス、蒸気、エアロゾル等が挙げられる。

【0053】被覆形成物質の原料

被覆形成物質の原料とは、気相を経て被覆を形成する物質となる原料物質をいう。被覆形成物質の原料の形態の具体例として、塊状の固体、粉体粒子、気体、液体等が挙げられる。

【0054】分散度 β

分散度 β とは、粉体分散装置の分散性能を評価する指数として増田、後藤氏らが提案（化学工学、第22回、秋季大会研究発表講演要旨集、P349（1989）参照）したように、全粒子の重量に対する、見かけの一次粒子状態の粒子の重量の割合と定義する。ここで、見かけの一次粒子状態の粒子とは、任意の分散状態の粉体粒子の質量基準の頻度分布 f_{m2} と完全分散されている粉体粒子の質量基準の頻度分布 f_{m1} のオーバーラップしている部分の割合を示し、次の式の β で表される。

【0055】

【数1】

$$\beta = \int_0^{D_m^*} f_{m2}(D) dD + \int_{D_m^*}^{\infty} f_{m1}(D) dD$$

そこで実用上測定が容易な質量基準の粒度分布を測定し、それを体積基準の粒度分布として用いている。従って本来の分散度 β は次の式及び図1(a)の斜線部分の面積で表される。

【0057】

【数2】

$$\beta = \int_0^{D_v^*} f_{v2}(D) dD + \int_{D_v^*}^{\infty} f_{v1}(D) dD$$

D : 粒子径 (μm)

D_v^* : f_{v1} と f_{v2} の交点となる粒子径 (μm)

f_{v1} : 完全分散されている粒度分布である体積基準の頻度分布
($\% / \mu m$)

f_{v2} : ある分散状態の粒子の粒度分布である体積基準の頻度分布 ($\% / \mu m$)

β : 分散度 (%)

上式において、粒子径の単位 (μm) は規定されるものではない。そして芯粒子粉体の分布及び平均粒子径は、特に断らない限り基本的には体積基準を用いることとする。

【0058】体積基準頻度分布

体積基準頻度分布とは、粒子径の分布をある粒子径に含まれる体積割合をもって表したものをいう。

【0059】($[D_1, D_2], \geq 90\%$) の定義

($[D_1, D_2], \geq 90\%$) 分布とは、 D_1 、 D_2 を粒子径、但し $D_1 < D_2$ とするとき、 D_1 以上で D_2 以下の粒子が体積で 90% 以上含まれる分布を表し、図 1 (b) のように斜線の部分の割合が 90% 以上である粒子からなる粉体を表す。

【0060】体積基準頻度分布 ($[D_M/5, 5D_M], \geq 90\%$) の定義

粒度分布が、体積基準頻度分布で ($[D_M/5, 5D_M], \geq 90\%$) 分布とは、 D_M を体積基準の平均粒子径とすると、 D_M の 1/5 倍の粒子径以上、 D_M の 5 倍の粒子径以下の粒子を体積で 90% 以上含む分布を表す。例えば、平均粒子径 D_M が $20 \mu m$ で体積基準頻度分布が ($[D_M/5, 5D_M], \geq 90\%$) とは、体積基準の平均粒子径が $20 \mu m$ で、 $4 \mu m$ 以上且つ $100 \mu m$ 以下の粒子径の粒子が体積で 90% 以上含まれるような分布を表す。ここで、体積基準の平均粒子径 D_M は、

【数 3】

$$D_M = \frac{\int_0^{\infty} D f(D) dD}{\int_0^{\infty} f(D) dD}$$

$f(D)$: 体積基準頻度分布

又は技術的には、ある粒子径間隔を $D_i \pm \Delta D_i / 2$ (ΔD_i は区分の幅) 内にある粒子群の体積を v_i とすると、 $D_M = \Sigma (v_i D_i) / \Sigma v_i$ と表される。

【0061】被覆開始領域

微粒子高分散処理手段群の最終処理後、初めて被覆が開始される領域を被覆開始領域という。従って、準微粒子高分散処理手段群の最終処理以前では、初めて被覆が開始される領域でも、ここでいう被覆開始領域ではない。

【0062】被覆開始領域での分散度 β

本発明では、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10 \mu m$ を越える芯粒子粉体を、微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β をこの準微粒子の平均粒径に応じて 80% 以上、90% 以上、95% 以上、97% 以上又は 99% 以上とした領域に被覆空間の被覆開始領域を位置せしめる被覆室を設ける。この被覆空間の被覆開始領域における分散度であれば、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10 \mu m$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を、実質的に粒子一個一個の単位に気中に分散して被覆に供することができ、被覆空間の被覆開始領域を通過する全ての芯粒子粉体の粒子の表面と、被覆形成物質前駆体とは接触及び／又は衝突するため、必ず準微粒子一個の単位に被覆形成物質を均一に付けることができる。平均粒子径が $10 \mu m$ を越える準微粒子において、上記分散度 β は、芯粒子粉体の平均粒子径と共に連続的に変化するが、表現困難なため便宜的に段階的な表現とした。

【0063】好適には、被覆空間の被覆開始領域において、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10 \mu m$ を越え $20 \mu m$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終の分散処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とするか、体積基準頻度分布で平均粒子径が $20 \mu m$ を越え $50 \mu m$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終の分散処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上と

するか、体積基準頻度分布で平均粒子径が $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終の分散処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とするか、又は体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終の分散処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする。

【0064】この被覆空間の被覆開始領域での分散度であれば、芯粒子粉体の準微粒子が体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子に対して事実上芯粒子同士による閉ざされた部分がなく、一個一個の粒子の表面へいたるところから被覆形成物質前駆体を接触及び／又は衝突させることが可能であり、一様に被覆できる。

【0065】体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子の芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子は気中に於いては凝集作用が働き、粒子同士で接触及び／又は衝突しあい高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物中の芯粒子粉体の粒子の分布が不均一になる。しかし、上記分散度のごとき分散状態で被覆を開始すれば、準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子一個一個単位により均一に、被覆形成物質を被覆でき、且つ各粒子ごとに均一な量に被覆形成物質を被覆できる。

【0066】準微粒子高分散処理手段群

準微粒子高分散処理手段群とは、

(A) 少なくとも分散手段を 1 以上有し、

(B) 最終の処理手段として、(a) 芯粒子粉体の準微粒子を気中に分散させる分散手段、又は (b) 芯粒子粉体の準微粒子を気中に分散させた芯粒子粉体の粒子と気体との混合物において低分散芯粒子粉体部分を分離し、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を選択する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段とこの高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段により分離された低分散芯粒子粉体部分をこの準微粒子高分散処理手段群中の分散手段の内の最終分散手段及び／又は最終分散手段以前の処理手段に搬送するフィードバック手段とを備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段、を有するものである。

【0067】好適には、(1) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 80% 以上とするか、又は

(2) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え

$50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 90% 以上とするか、又は (3) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 95% 以上とするか、又は (4) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体を準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 97% 以上とするか、又は (5) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体を、準微粒子高分散処理手段群の最終処理により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とし、その芯粒子粉体の粒子の分散度 β を 99% 以上とする分散性能を有するものである。

【0068】前記被覆開始領域における種々の分散度に対応してそれらと同等以上の分散性能の準微粒子高分散処理手段群を設けることにより、被覆開始領域において、各分散度に応じた高品位な被覆を施すことができる。

最終処理手段

準微粒子高分散処理手段群の最終の処理手段が分散手段の場合、分散処理手段を準微粒子高分散処理手段群の最終処理手段という。又、準微粒子高分散処理手段群の最終の処理手段が、準微粒子高分散処理手段の最終の分散手段へ、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択処理工程時に於いて低分散状態であったために選択分離された部分を搬送するフィードバック手段を備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段、又は最終の分散手段より前の処理手段に、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択処理工程時に於いて低分散状態であったために選択分離された部分を搬送するフィードバック手段を備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段の場合、この高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段を準微粒子高分散処理手段群の最終処理手段という。

【0069】尚、この準微粒子高分散処理手段群の最終処理手段であるフィードバック手段を備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段より前に設ける（例えば、このフィードバック手段を備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段と最終分散手段の間、或いは最終分散手段より前）高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段は、フィードバック手段の有無にかかわらず準微粒子高分散処理手段群の構成要素である。

【0070】分散手段

準微粒子を分散するために用いる手段を分散手段という。この分散手段は少しでも或いは僅かでも分散効果を

有するものは分散手段として使用可能であり、これを分散手段とする。例えば、一般に供給手段として用いる空気輸送用のロータリーフィーダーやインジェクションフィーダー（粉体工学会編：“粉体工学便覧”、日刊工業新聞社（1986）P568、P571）は、分散効果も有するので、分散目的の手段として使用する場合は分散手段である。後述の分散維持・促進手段も分散目的で（ β を高める目的で）使用する場合は分散手段となる。そしてこの分散手段は単一の装置、機器である場合も、複合された装置、機器である場合もあり、これらを総称して準微粒子高分散処理手段群と呼ぶ。

【0071】この準微粒子高分散処理手段群は、芯粒子粉体の粒子の加速及び／又は速度勾配に置く気流による分散、芯粒子粉体の粒子の制止障害物及び／又は回転体である障害物への衝突による分散、芯粒子粉体の粒子の流動層及び／又は脈流及び／又は回転ドラム及び／又は振動及び／又は掻取りからなる機械的解砕による分散等の選択された一種類以上の分散の機構を備えたものをいう。

【0072】具体的には、準微粒子高分散処理手段群は、エジェクタ型分散機、ベンチュリ型分散機、細管、攪拌機、気流中の障害物を利用した分散機、ジェットの吹付けを利用した分散機、螺旋管、回転羽根を利用した分散機、回転するピンを利用した分散機（ケージミル）、流動層型分散機、脈流を利用した分散機、回転ドラムを利用した分散機、振動を利用した分散機、振動ふるい、スクレーパによる掻取りを利用した分散機、SAEI、Gonell式分散機、中条式分散機、Roller式分散機、オリフィス型分散機、B.M式分散機、Timbnell式分散機、Wright式分散機等の選択された一以上からなる分散手段を備えたものである（粉体工学会編：“粉体工学便覧”、日刊工業新聞社（1986）P430）。

【0073】又、特開昭56-1336号に記載の攪拌羽根を利用した分散機、特開昭58-163454号に記載の高速気流と分散ノズルを利用した分散機、特開昭59-199027号に記載の回転羽根による分散作用とプラズマイオンによる分散作用を利用した分散機、特開昭59-207319号に記載のプラズマイオンによる分散作用を利用した分散機、特開昭59-216616号に記載のエジェクタとプラズマイオンによる分散作用を利用した分散機、特開昭59-225728号に記載のエジェクタとイオン流の分散作用を利用した分散機、特開昭59-183845号に記載のプラズマイオンの分散作用を利用した分散機、特開昭63-166421号に記載の分散羽根と圧力気体による分散作用を利用した分散機、特開昭62-176527号に記載のライン状又はリング状スリット型噴出口を用いた分散機、特開昭63-221829号に記載の網状羽根を利用した分散機、特開昭63-1629号に記載の噴射ノズルからの高速気流による分散作用を利用した分散機、実開

昭63-9218号に記載の多数の細孔を利用した分散機、実開昭62-156854号に記載のエジェクタ型分散機、実開昭63-6034号に記載の細孔とオリフィスを利用した分散機等の公報に記載のものも使用可能である。

【0074】準微粒子高分散処理手段群に好適な分散手段として、特願昭63-311358号、特願平1-71071号、特願平2-218537号等に記載の装置が挙げられる。

10 【0075】高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段

高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段とは、芯粒子粉体の粒子・気体混合物から、低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を分離し、主に単一粒子状態の準微粒子を含む高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を選択する手段をいう。一次粒子の集合体である凝集粒子は、見かけの粒子径が一次粒子の粒子径に比べ大きくなることから、例えば乾式分級手段により分離が可能である。この高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段には重力を利用した分級手段、慣性力を利用した分級手段、遠心力を利用した分級手段、静電気を利用した分級手段、流動層を利用した分級手段等から一種以上選択された乾式分級手段が挙げられる。

【0076】この高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段の例としては、重力分級機、慣性分級機、遠心分級機、サイクロン、エアセパレータ、ミクロンセパレータ、マイクロプレックス、マルチプレックス、ジグザク分級機、アキュカット、コニカルセパレータ、ターボクラシファイア、スーパセパレータ、ディスパーションセパレータ、エルボジェット、流動層分級機、バーチュアルインパクト、O-Sepa、ふるい、パイプリーディングスクリーン、シフタ（粉体工学会編：“粉体工学便覧”日刊工業新聞社、P514（1986））等が挙げられる。

【0077】芯粒子粉体の粒子・気体混合物

芯粒子粉体の粒子・気体混合物とは、（a）芯粒子粉体の粒子が気中に一様に浮遊した均質流れ（一様な浮遊流れ）、（b）芯粒子粉体の粒子が気中のある領域で非一様な分布を示す不均質流れ（非均質浮遊流れ）、（c）芯粒子粉体の粒子の撓動層を伴う流れ（撓動流れ）、又は（d）芯粒子粉体の粒子の静止層を伴う流れをいう。

【0078】低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物

低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とは、芯粒子粉体の粒子・気体混合物の内、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態以外の状態で気中に存在する芯粒子粉体の粒子・気体混合物をいう。

【0079】高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物

高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とは、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で気中に存在する芯粒子粉体の粒子・気体混合物をいう。高分散芯粒子粉体の粒子・

気体混合物は、極めて高分散であっても、実際には凝集粒子を含む。低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物は、実際には、凝集していない単粒子を含み、選択分離して低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物と高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物に分けられる。低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物は、凝集粒子の選択分離及び／又は再分散により、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物となる。

【0080】回収手段

被覆空間で被覆した被覆された準微粒子を取り出す手段を回収手段という。回収手段の内で回収処理の行われる部分を回収部という。被覆空間の被覆開始領域を通過して被覆した被覆された準微粒子は、気中から直接取り出して回収するか、又は気中から取り出して一時的に蓄えてから回収するか、又は、気体と共に回収される。

【0081】回収手段の回収部としては、隔壁（障害物）を利用した回収手段の回収部、重力を利用した回収手段の回収部、慣性力を利用した回収手段の回収部、遠心力を利用した回収手段の回収部、帯電による引力を利用した回収手段の回収部、熱泳動力を利用した回収手段の回収部、ブラウン拡散を利用した回収手段の回収部、ガスの背圧や減圧等による吸引力を利用した回収手段の回収部等が利用可能である。

【0082】この回収手段の回収部の好適な例としては、重力集塵機、慣性集塵機、遠心力集塵機、濾過集塵機、電気集塵機、洗浄集塵機、粒子充填層、サイクロン、バグフィルター、セラミックスフィルター、スクラパー等が挙げられる。

【0083】次に、本発明で用いる被覆セラミックス準微粒子を調製する場合に採用される準微粒子高分散処理手段群を添付の図面に基づいて説明することにする。

【0084】準微粒子高分散処理手段群の図の説明

図2(a)は被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の基本的な構成の一例を表すブロック図である。芯粒子粉体の準微粒子を分散させる最終の分散手段A、最終の分散手段以前の分散処理手段群の構成要素dで構成されている。εは、芯粒子粉体の準微粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。構成要素dとしては、分散手段、供給手段、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段等任意の処理手段を単独又は組み合わせて使用できる。構成要素dは、必ずしも設けなくとも良い。準微粒子高分散処理手段群は、好適には最終の処理手段である分散手段Aの処理後、(1)体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $20\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体に対し、分散度βが80%以上、又は(2)体積基準頻度分布で平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を越え $50\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体に対し、分散度βが90%以上、又は(3)体積基準頻度分布で平均粒子径が $50\mu\text{m}$ を越え $300\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体に対し、分散度β

が95%以上、又は(4)体積基準頻度分布で平均粒子径が $300\mu\text{m}$ を越え $800\mu\text{m}$ 以下の芯粒子粉体に対し、分散度βが97%以上、又は(5)体積基準頻度分布で平均粒子径が $800\mu\text{m}$ を越える芯粒子粉体に対し、分散度βが99%以上を実現できる構成のものである。

【0085】図2(b)は被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の基本的な構成の第2の例を表すブロック図である。芯粒子粉体の粒子を分散させる最終の分散手段A、最終の分散手段Aへ芯粒子粉体の粒子が、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物、以外の低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物ηをフィードバックさせるフィードバック手段Cを備えた最終の高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段B、最終の分散手段以前の分散処理手段群の構成要素d、最終分散手段と最終選択手段の間の準微粒子高分散処理手段群の構成要素eで構成されている。εは、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。構成要素dとしては、分散手段、供給手段、選択手段等任意の処理手段を単独又は組み合わせて使用できる。構成要素eとしては、分散手段以外の処理手段、例えば供給手段、選択手段等任意の処理手段を単独又は組み合わせて使用できる。構成要素d及びeは、必ずしも設けなくとも良い。準微粒子高分散処理手段群は、好適には、最終の処理手段である選択手段Bによる処理後、前記平均粒子径の芯粒子粉体に対し前記分散度を実現できる構成である。

【0086】図2(c)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の基本的な構成の第3の例を表すブロック図である。芯粒子粉体の粒子を分散させる最終の分散手段A、最終の分散手段Aより前の処理手段へ芯粒子粉体の準微粒子が、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物、以外の低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物ηをフィードバックさせるフィードバック手段Cを備えた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段B、最終の分散手段以前の準微粒子高分散処理手段群の構成要素d、最終の分散手段と最後の選択手段の間の準微粒子高分散処理手段群の構成要素eで構成されている。εは、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。構成要素dとしては、分散手段、供給手段、選択手段等任意の処理手段を単独又は組み合わせて使用できる。構成要素dとしては、分散手段以外の処理手段、例えば供給手段、選択手段等任意の処理手段を単独又は組み合わせて使用できる。構成要素d及びeは、必ずしも設けなくともよい。準微粒子高分散処理手段群は、好適には、最終の処理手段である選択手段Bによる処理後、前記平均粒子径の芯粒子粉体に対し前記分散度を実現で

きる構成である。

【0087】なお、以上のような構成であるから、供給槽、芯粒子生成手段等の粉体の供給源も本準微粒子高分散処理手段群の構成に含めてもよい。例えば図2(c)の場合、フィードバック手段Cのフィードバック先を供給槽とする構成も高分散処理手段群の構成としてよいことは言うまでもない。又、準微粒子高分散処理手段群の分散工程の前に、芯粒子粉体の準微粒子を解砕及び／又は粉砕する解砕工程を入れても良いことは言うまでもない。

【0088】上記した準微粒子高分散処理手段群の基本的な構成の具体的な代表例をより詳細にしたブロック図に基づいて更に詳しく説明することにする。

【0089】構成1

図3(a)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の第1の構成を説明するブロック図であって図2(a)に対応するものである。本例は、被覆される芯粒子粉体を供給する供給槽100、被覆される芯粒子粉体を分散させる最終分散手段Aから構成されている。 ϵ は、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。

【0090】構成2

図3(b)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の第2の構成を説明するブロック図であって図2(a)に対応するものである。本例は、被覆される芯粒子粉体を供給する供給槽100、被覆される芯粒子粉体を分散させる分散手段a、被覆される芯粒子粉体を分散させる最終分散手段Aから構成されている。 ϵ は、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。

【0091】構成3

図3(c)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の第3の構成を説明するブロック図であって図2(b)に対応するものである。本例は、被覆される芯粒子粉体を供給する供給100、被覆される芯粒子粉体を分散させる分散手段a、分散手段aで分散させた芯粒子粉体の粒子・気体混合物のうちから主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物、以外の低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物 η を分散手段aへフィードバックさせるフィードバック手段C、主に高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を最終の分散手段Aへ導入する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段b、被覆される芯粒子粉体を分散させる最終分散手段A、から構成されている。 ϵ は、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。

【0092】構成4

図3(d)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の第4の構成を説明するブロック図であって図2(b)に対応するものである。本例は、被覆される芯粒子粉体を供給する供給槽100、被覆される芯粒子粉体を分散させる最終分散手段A、最終分散手段Aで分散させた芯粒子粉体の準微粒子・気体混合物のうちから主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物、以外の低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物 η を分散手段Aへフィードバックするフィードバック手段C、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を放出する最終の高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段Bから構成されている。 ϵ は、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。

【0093】構成5

図3(e)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の第5の構成を説明するブロック図であって図2(b)に対応するものである。本例は、被覆される芯粒子粉体を供給する供給槽100、被覆される芯粒子粉体を分散させる分散手段a、被覆される芯粒子粉体を分散させる最終分散手段A、最終分散手段Aで分散させた芯粒子粉体の粒子・気体混合物のうちから主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物、以外の低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物 η を分散手段Aへフィードバックするフィードバック手段C、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を放出する最終の高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段Bから構成されている。 ϵ は、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。

【0094】構成6

図3(f)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の第6の構成を説明するブロック図であって図2(b)に対応するものである。本例は、被覆される芯粒子粉体を供給する供給槽100、芯粒子粉体の粒子・気体混合物のうちから主に低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を取り除き、主に高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を分散手段Aへ導入する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段b、選択分離された芯粒子粉体の粒子を分散させる最終分散手段A、最終分散手段Aで分散させた芯粒子粉体の粒子・気体混合物のうちから主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物、以外の低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物 η を分散手段Aへフィードバックさせるフィードバック手段C、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を放出する最終の高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段Bから構成されている。 ϵ は、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物で

ある。

【0095】構成7

図3(g)は、被覆されたセラミックス準微粒子を調製する際の準微粒子高分散処理手段群の第7の構成を説明するブロック図であって図2(c)に対応するものである。本例は、被覆される芯粒子粉体を供給する供給槽100、被覆される芯粒子粉体を分散させる分散手段a、被覆される芯粒子粉体を分散させる最終分散手段A、最終分散手段Aで分散させた芯粒子粉体の粒子・気体混合物のうちから主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物、以外の低分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物ηを分散手段aへフィードバックするフィードバック手段C、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を放出する最終の高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段Bから構成されている。εは、芯粒子粉体の粒子の内、主に単一粒子状態で気中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物である。

【0096】このようにして達成された準微粒子の高分散状態を維持するために、気中分散維持手段を準微粒子高分散処理手段群と被覆室の間に付加することもできる。ここでいう気中分散維持手段とは、気中に分散担持された芯粒子粉体の粒子の再凝集を防止して分散度βを維持する手段をいう。又、このようにして達成された芯粒子の高分散状態を促進するために、気中分散促進手段を微粒子高分散処理手段群と被覆室の間に付加することもできる。ここでいう気中分散促進手段とは、気中に分散担持された芯粒子粉体の粒子のうち主に再凝集した粒子の再分散を促進し、分散状態を低下を鈍らせたり、一旦低下した分散状態を元の高分散の状態まで回復するように再分散を促す手段をいう。

【0097】この気中分散維持手段又は気中分散促進手段の好適な例としては、パイプ振動装置、パイプ加熱装置、プラズマ発生装置、荷電装置等が挙げられる。

【0098】パイプ振動装置は、発振器を設置したパイプの振動により、気中に分散している粒子に分散機とは言えない振動を与えることで、再凝集を抑制し高分散状態を維持する手段又は再凝集した粒子の分散を促進する手段である。

【0099】パイプ加熱装置は、加熱したパイプにより搬送気体の外側から熱を加えて搬送気体を膨張させ、分散機とは言えないほどに流速を加速して再凝集を抑制し、再凝集した粒子の分散を促進する手段である。

【0100】プラズマ発生装置は、芯粒子粉体を分散担持している気中にプラズマを発生させ、そのプラズマイオンと芯粒子との衝突により、再凝集を抑制し高分散状態を維持する手段又は再凝集した粒子の分散を促進する手段である。

【0101】荷電装置は、芯粒子粉体を分散担持している気中に、コロナ放電、電子ビーム、放射線等の方法で単極イオンを発生させ、単極イオン雰囲気中を通過させ

ることで粒子を単極に帯電させ、静電気の斥力により再凝集を抑制し高分散状態を維持する手段又は再凝集した準微粒子の分散を促進する手段である。

【0102】このようにして形成された準微粒子の高分散状態の芯粒子粉体の準微粒子の表面を被覆形成物質で被覆するために被覆室に送られる。この被覆室には被覆開始領域を含む被覆空間が設けられている。

【0103】準微粒子高分散処理手段群と被覆室とは直結することが望ましいが、搬送に不可避の中空部材及び／又はパイプを使って接続しても良い。この場合にも、被覆開始領域での分散度βを上記した範囲の値とすることが不可欠である。

【0104】準微粒子高分散処理手段群と被覆室を別々に置いてその間を連結する場合は、芯粒子粉体をその分散状態のまま被覆室へ導入してやれば良い。そのためには、この間に芯粒子粉体の分散状態を維持するための装置である気中分散維持手段及び／又は分散状態を高めるための装置である気中分散促進手段及び／又は芯粒子粉体の粒子・気体混合物から、低分散芯粒子粉体部分を分離し、主に単一粒子状態の粒子を含む高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物を選択する高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段を設けることもできる。

【0105】又、被覆されたセラミックス準微粒子を調製するに際して、準微粒子高分散処理手段群が、(1)被覆室、又は(2)被覆空間、又は(3)被覆開始領域と一部以上空間を共有することもできる。

【0106】たとえば、準微粒子高分散処理手段群中の分散空間と被覆室とを、又は準微粒子高分散処理手段群中の分散空間と被覆開始領域を有する被覆空間とを、又は準微粒子高分散処理手段群中の分散空間と被覆開始領域とを、空間的に共有することもできる。

【0107】ここで被覆開始領域とは、芯粒子の平均粒子径に応じて、前記分散度の分散状態で搬送された高分散状態の芯粒子粉体に気相を経て生成する被覆形成物質前駆体及び／又は気相状態の被覆形成物質前駆体が接触及び／又は衝突し、被覆を開始する領域を指し、次の図4(a)～(e)で示される態様が考慮される。

【0108】すなわち、図4(a)～(e)において被覆開始領域は2で示される領域である。

【0109】図4(a)において芯粒子の平均粒子径に応じて、前記分散度の分散状態で被覆を始める被覆空間の被覆開始領域2を準微粒子高分散処理手段群又は準微粒子高分散処理手段群の放出部1を覆って設ける。

【0110】図4(b)において準微粒子高分散処理手段群又は準微粒子高分散処理手段群の放出部1から放出される芯粒子粉体の粒子4が全て通る前記被覆空間の被覆開始領域2を設ける。上記の構成により、全ての芯粒子粉体の粒子は上記した分散度βの分散状態で被覆が始められる。

【0111】図4(c)において準微粒子高分散処理手

段群又は準微粒子高分散処理手段群の放出部 1 から放出される芯粒子粉体の粒子 4 の内、回収部 5 に入る準微粒子が必ず通過する前記被覆空間の被覆開始領域 2 を設ける。

【0112】図 4 (d) において回収部 5 を囲む前記被覆空間の被覆開始領域 2 を設ける。図 4 (e) において高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の粒子のみが到達可能な位置に回収部 5 を設ける。従って、ここでの領域 6 は重力を利用した選手段となる。回収部に入る高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の粒子が、必ず通過する前記被覆空間の被覆開始領域 2 を図の斜線部のように設ける。

【0113】前記分散度 β の分散状態で被覆始めた芯粒子のみ回収でき、被覆開始領域を通過していない芯粒子と被覆開始領域を通過した被覆準微粒子とは混ざることはない。

【0114】上記したところから、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための装置は、準微粒子高分散処理手段群と被覆室、又は準微粒子高分散処理手段群と被覆室と回収手段から構成されるものであるが、これらの装置の構成要素は、種々の組み合わせ方をすることが可能で、これらの装置の構成例を図面に基づいて説明すると次のとおりである。

【0115】装置の構成 1

図 5 (a) は、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための第一の装置の構成を説明するブロック図である。本例のこの装置は、被覆装置の製造装置本体 2-A、被覆室 2-B 1、被覆空間 2-B 2、被覆開始領域 2-B 3、準微粒子高分散処理手段群 2-C 1、回収手段 2-D から構成されている。準微粒子高分散処理手段群 2-C 1 は、被覆室 2-B 1 に直結してある。

【0116】装置の構成 2

図 5 (b) は、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための第二の装置の構成を説明するブロック図である。本例のこの装置は、被覆装置の製造装置本体 2-A、被覆室 2-B 1、被覆空間 2-B 2、被覆開始領域 2-B 3、準微粒子高分散処理手段群 2-C 1、不可避の中空部材 2-C 2、回収手段 2-D から構成されている。準微粒子高分散処理手段群 2-C 1 は、被覆室 2-B 1 に不可避の中空部材 2-C 2 を介して接続してある。

【0117】装置の構成 3

図 5 (c) は、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための第三の装置の構成を説明するブロック図である。本例のこの装置は、被覆装置の製造装置本体 2-A、被覆室 2-B 1、被覆空間 2-B 2、被覆開始領域 2-B 3、準微粒子高分散処理手段群 2-C 1、気中分散維持手段 2-C 3、回収手段 2-D から構成されている。準微粒子高分散処理手段群 2-C 1 は、被覆室 2-B 1 に気中分散維持手段 2-C 3 を介して接続してあ

る。

【0118】装置の構成 4

図 5 (d) は、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための第四の装置の構成を説明するブロック図である。本例のこの装置は、被覆装置の製造装置本体 2-A、被覆室 2-B 1、被覆空間 2-B 2、被覆開始領域 2-B 3、準微粒子高分散処理手段群 2-C 1、回収手段 2-D から構成されている。準微粒子高分散処理手段群 2-C 1 は、被覆室 2-B 1 と空間を共有している。

【0119】装置の構成 5

図 5 (e) は、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための第五の装置の構成を説明するブロック図である。本例のこの装置は、被覆装置の製造装置本体 2-A、被覆室 2-B 1、被覆空間 2-B 2、被覆開始領域 2-B 3、準微粒子高分散処理手段群 2-C 1、回収手段 2-D から構成されている。準微粒子高分散処理手段群 2-C 1 は、被覆室 2-B 1 中に設けている。

【0120】装置の構成 6

図 5 (f) は、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための第六の装置の構成を説明するブロック図である。本例のこの装置は、被覆装置の製造装置本体 2-A、被覆室 2-B 1、被覆空間 2-B 2、被覆開始領域 2-B 3、準微粒子高分散処理手段群 2-C 1、回収手段 2-D から構成されている。準微粒子高分散処理手段群 2-C 1 の分散空間中に、被覆室 2-B 1 を設けている。

【0121】装置の構成 7

図 5 (g) は、被覆されたセラミックス準微粒子を製造するための第七の装置の構成を説明するブロック図である。本例のこの装置は、被覆装置の製造装置本体 2-A、被覆室 2-B 1、被覆空間 2-B 2、被覆開始領域 2-B 3、準微粒子高分散処理手段群 2-C 1、回収手段 2-D、再被覆供給手段 2-E から構成されている。回収手段 2-D から被覆後の被覆準微粒子を高分散処理手段群 2-C 1 の再被覆供給手段 2-E により搬送して、繰り返して被覆処理が行える。かかる構成の装置のいずれかにより、被覆されたセラミックス準微粒子が製造されるものである。

【0122】上記のようにしてセラミックス準微粒子で芯粒子粉体を被覆形成物質で被覆した被覆準微粒子について、再び被覆形成物質で被覆すること、又はこの再被覆を反復することもできる。この場合、被覆準微粒子は再被覆供給手段に送られる。ここで再被覆供給手段とは、再被覆を行うために被覆後の被覆準微粒子を準微粒子高分散処理手段群へ搬送する手段をいう。具体的には、(a) 被覆準微粒子の回収する回収手段、及び

(b) 回収手段から準微粒子高分散処理手段群にこの被覆準微粒子を搬送する被覆粒子搬送手段を備えた手段である。又は、(a) 被覆準微粒子を回収する回収手段、

(b) この回収手段から準微粒子高分散処理手段群に被

覆準微粒子を搬送する被覆粒子搬送手段、(c) 及び被覆後の被覆準微粒子を分級する被覆粒子分級手段を備えた手段である。被覆量が多い場合、被覆前の芯粒子粉体の粒子の粒度分布と被覆後の被覆準微粒子の粒度分布は変わってしまう。そこで、被覆後の被覆準微粒子の粒度分布を被覆粒子分級手段により調整し、再被覆処理を行えば効果的である。

【0123】この再被覆処理は、必要によって繰り返すことができ、そして被覆形成物質の被覆量を所望のものに設定することができる。更に、この被覆形成物質の種類を変えてこの被覆処理を繰り返すことができ、このようにして複数成分の物質を被覆形成物質として多重被覆することもできる。

【0124】本発明で用いる被覆準微粒子の製造装置は、被覆形成物質が、気相を経る気相法によって、芯粒子粉体の粒子表面に被覆される被覆準微粒子の製造装置であれば制限はない。例えば、化学蒸着(CVD)装置としては、熱CVD装置、プラズマCVD装置、電磁波を利用したCVD(可視光線CVD、レーザCVD、紫外線CVD、赤外線CVD、遠赤外線CVD)装置、MOCVD装置等、或いは、物理蒸着(PVD)装置としては、真空蒸着装置、イオンスパッタリング装置、イオンブーティング装置等が適用可能である。より具体的には、例えば特開平3-75302号公報の超微粒子で表面が被覆された粒子及びその製造方法に記載の被覆粒子製造装置が好適である。

【0125】以上述べたとおり、本発明ではセラミックスの準微粒子である芯粒子粉体、又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を被覆空間に投入し、気相を経て生成する被覆形成物質前駆体及び/又は気相状態の被覆形成物質前駆体をこの芯粒子粉体の粒子に接触及び/又は衝突させてこの芯粒子粉体の粒子の表面を被覆形成物質で被覆して被覆されたセラミックス準微粒子が製造されるが、この準微粒子からなる芯粒子を被覆するための基本的な工程を要約するとつぎの通りである。

【0126】I

(A) 準微粒子高分散処理手段群により、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を、気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とする分散工程、(B) この分散工程で分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子を、分散度 β を上記した範囲の値とする分散状態で、被覆空間の被覆開始領域において被覆形成物質前駆体と接触及び/又は衝突させて被覆を開始する被覆工程、を設けた被覆法。

【0127】II

(A) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子芯粒子粉体の粒子を、準微粒子高分

散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子の分散度 β を粒子径に応じて上記した範囲の値とすることを実現する準微粒子高分散処理手段群により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とする分散工程、(B) この分散工程で分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子を、分散度 β を上記した範囲の値とする分散状態で、被覆空間の被覆開始領域において被覆形成物質前駆体と接触及び/又は衝突させて被覆を開始する被覆工程、を設けた被覆法。

【0128】III

(A) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子芯粒子粉体の粒子を、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子の分散度 β を上記した範囲の値とすることを実現する準微粒子高分散処理手段群により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とする分散工程、(B) この分散工程で分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子を、被覆工程に直接搬送する搬送工程、(C)

この搬送工程で搬送した高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子を、分散度 β を上記した範囲の値とする分散状態で、被覆空間の被覆開始領域において被覆形成物質前駆体と接触及び/又は衝突させて被覆を開始する被覆工程、を設けた被覆法。

【0129】IV

(A) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子芯粒子粉体の粒子を、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子の分散度 β を上記した範囲の値とすることを実現する準微粒子高分散処理手段群により気中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物とする分散工程、(B) 分散工程で分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子を、搬送に不可避の、中空部材、中空を形成する部材からなる中空部材、及びパイプから選択される1種類又はそれ以上の部材を介して搬送する搬送工程、(C)

搬送工程で搬送した高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子を、分散度 β を上記した範囲の値とする分散状態で、被覆空間の被覆開始領域において被覆形成物質前駆体と接触及び/又は衝突させて被覆を開始する被覆工程、を設けた被覆法。

【0130】V

(A) 体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子芯粒子粉体の粒子を、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の芯粒子粉体の粒子の分散度 β を上記した

範囲の値とすることを實現する準微粒子高分散処理手段群により氣中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物とする分散工程、(B) この分散工程で分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物の芯粒子粉体の粒子を、この分散性能で氣中に分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物の芯粒子粉体の粒子の氣中分散状態を維持する氣中分散維持手段、高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物の芯粒子粉体の粒子の氣中分散状態を高める氣中分散促進手段、芯粒子粉体の粒子と氣體との混合物において低分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物を分離し、芯粒子粉体の粒子が主に単一粒子状態で氣中に存在する高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物を選択する高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物選択手段の1種類又はそれ以上を介して被覆工程に搬送する搬送工程、(C) この搬送工程で搬送した高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物の芯粒子粉体の粒子を、分散度 β を上記した範囲の値とする分散状態で、被覆空間の被覆開始領域において被覆形成物質前駆体と接触及び／又は衝突させて被覆を開始する被覆工程、を設けた被覆法。

【0131】以上、I～Vの全てにおいて、好適には、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物の芯粒子粉体の粒子の分散度 β を上記した範囲の値とすることを實現する空間領域の内の、高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物中の芯粒子粉体の粒子の全ての粒子が通過する面を含む空間領域に、被覆空間の被覆開始領域を位置させるか、又は、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物の芯粒子粉体の粒子の分散度 β を上記した範囲の値とすることを實現する空間領域の内の、回収手段の回収部に回収する全ての粒子が通過する面を含む空間領域に、被覆空間の被覆開始領域を位置させるか、又は、前記I及びIIにおいて、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える準微粒子芯粒子粉体の粒子又は主に準微粒子からなる芯粒子粉体の粒子を、準微粒子高分散処理手段群により分散させた高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物の芯粒子粉体の粒子の分散度 β を上記した範囲の値とすることを實現する準微粒子高分散処理手段群により氣中に分散させて高分散芯粒子粉体の粒子・氣體混合物とする分散工程の一部以上と前記被覆工程の一部以上とを、空間を一部以上共有して行うものである。

【0132】前記、被覆されたセラミックス準微粒子は、被覆された準微粒子の被覆形成物質を介して、接触状態で集合塊を形成する場合がある。この被覆されたセラミックス準微粒子からなる粉体は、単一粒子状態の被覆された準微粒子と、この単一粒子状態の被覆された準

微粒子が数個から数十個接触した集合塊、更に多数個の単一粒子状態の被覆された準微粒子が接触した集合塊から構成され、その形状及び大きさが不均一で不規則になる。この単一粒子状態の被覆された準微粒子からなる集合塊は、解砕及び／又は破碎してから成形又は焼結処理に供するのが好ましい。この被覆されたセラミックス準微粒子の集合塊の解砕及び／又は破碎には、種々の解砕手段、例えば、ボールミル、振動ボールミル、乳鉢、ジェットミル等が利用可能である。また、単一粒子状態の被覆された準微粒子と、この単一粒子状態の被覆された準微粒子の集合塊とを選択分離して、単一粒子状態の被覆された準微粒子のみを成形又は焼結処理に供してもよい。

【0133】本発明によれば、上記のようにして得られた被覆されたセラミックス準微粒子はセラミックス粒子焼結のための慣用の圧力および温度で焼結されてセラミックス基の焼結体とされる。

【0134】本発明で用いる被覆されたセラミックス準微粒子は、上記したように気相法によりその表面を被覆するので基本的に被覆形成物質に制限はない。セラミックス基焼結体を、用途に応じて任意に材料設計する上で必要に応じて、当該被覆を施す前に、セラミックス準微粒子表面に事前に、同種及び／又は異種の被覆形成物質を同種及び／又は異種の被覆方法により被覆を施してもよい。

【0135】例えば、セラミックス準微粒子表面に、目的とする金属の炭化物からなる被覆を形成する場合、事前に炭素で被覆を施した被覆されたセラミックス準微粒子を使用すればよい。事前に物質を被覆する方法は、特に制限するものではないが、例えば、特開平2-252660号公報に記載の溶融塩浸漬法を始め、電気メッキ法、無電解メッキ法、クラッド法、物理蒸着法（スパッタリング法、イオンプレーティング法等）や化学蒸着法が好適である。目的とする金属化合物の金属の種類は、本発明の結合材となる物質及び／又は焼結助剤となる物質として適用可能な範囲であれば特に制限されない。

【0136】セラミックス基焼結体

本発明に係る、セラミックス基焼結体は、被覆されたセラミックス準微粒子又は被覆されたセラミックス準微粒子を含む混合物を焼結することにより製造される。このセラミックス基焼結体は、被覆されたセラミックス準微粒子又は被覆されたセラミックス準微粒子を含む混合物を、好ましくは、射出成形、型押し、泥漿鑄込み等の選択される一種以上で成形される。必要により、予備焼結を施して仮焼結体とし、これを更に加工した後、本焼結に共することもできる。この成形処理を施した被覆されたセラミックス準微粒子又は被覆されたセラミックス準微粒子を含む混合物は、従来公知の焼結法により焼結する。具体的には、真空焼結法又は雰囲気焼結法、大気中常圧焼結法又は、ホットプレス法、カプセルHIP法、

擬HIP法、カプセル・フリーHIP法、カプセル超高压HIP法、カプセル・フリー超高压HIP法、超高压焼結法等の一種以上で焼結される。

【0137】一例として、ガラスカプセルを用いたカプセルHIP法について更に詳しく述べる。先ず、セラミックス準微粒子表面に被覆形成物質の被覆を施した被覆されたセラミックス粒子を型押し成形し、この成形体を、h-BN粉体を充填したパイレックスガラス製のカプセルに配置し、脱気後封入する。このカプセルを、HIP装置に配置し、カプセルが軟化する温度まで昇温し、その後加圧しながら所望の焼結温度まで加熱し、所定時間、圧力、温度を保持して焼結する。しかる後、炉冷し、圧力を開放して、焼結体を取り出す。このようにして、セラミックスの粒子サイズが制御され或は更に結合材及び／又は焼結助剤及び／又は表面改質剤の分布が制御された均一で緻密で、高度に制御された微組織を有する。特徴的なセラミックス基焼結体を得る。

【0138】焼結温度は使用する個々のセラミックスによって異なり、例えばほうろうの650°程度の温度からアルミナセラミックスの1700℃又はそれ以上に至る温度が使用される。被覆形成物質による粒界制御で、高めの温度でも粒成長なしに強固に焼結できるので、焼結温度を高めに設定可能である。

【0139】或いはまた上記した成形を行うことなく、ホットプレスを用いて焼結と成形を同時に行うこともできる。

【0140】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

実施例 1

平均粒子径 D_{50} が $20\mu\text{m}$ で、体積基準頻度分布が $([D_{50}/5, 5D_{50}], \geq 90\%)$ の硼化ジルコニウム(ZrB_2)準微粒子をチタン金属の炭化物である炭化チタン(TiC)で被覆した。使用した装置は、図6及びその部分拡大図である図7に示したものである、図5(a)に示した構成の具体例である。

【0141】本例の装置は、プラズマトーチ3-A、プラズマ室3-a、被覆形成物質前駆体生成室の冷却槽3-B、被覆形成物質前駆体生成室3-b、狭義の被覆室冷却室3-C、狭義の被覆室3-c、被覆準微粒子冷却室の冷却槽3-D、被覆準微粒子冷却室3-d、被覆形成物質の原料の供給側に、供給装置3-E1、芯粒子粉体の供給側に、攪拌式分散機3-F1とエジェクター式分散機3-H1、細管分散機107及び被覆準微粒子回収部3-Gより成る。供給装置3-E1は被覆形成物質の原料粉体の供給槽112に、攪拌式分散機3-F1は芯粒子粉体の供給槽を備えた供給機111にそれぞれ結合される。本例における被覆室は、定義ではプラズマ室3-a、被覆形成物質前駆体生成室3-b、狭義の被覆室3-c、被覆粒子冷却室3-dから構成されており、

ここではこれらを広義の被覆室と称する。この広義の被覆室の内、主に被覆処理の行われる室3-cを広義の被覆室と称する。

【0142】本例における準微粒子高分散処理手段群 α は、供給槽を備えた供給機111、攪拌式分散機3-F1とエジェクター式分散機3-H1及び内径4mmのスチレンス製細管分散機107で構成されており、図2

(a)に示したものであり、図3(b)に示した構成に属する準微粒子高分散処理手段群の具体例である。準微粒子高分散処理手段群は、 $D_{50}=20\mu\text{m}$ の $([D_{50}/5, 5D_{50}], \geq 90\%)$ のセラミックス粒子の芯粒子粉体に対して出力時 $\beta \geq 80\%$ を実現できるように構成されている。準微粒子高分散処理手段群の最終処理手段である細管107は被覆室3-Cに直結してあり、被覆空間の3-L2の被覆開始領域3-L1において $\beta \geq 80\%$ を実現できるように構成されている。

【0143】プラズマトーチ3-Aの上部に設けられたガス噴出口101に供給源102からアルゴンガスを20リットル/分の割合で供給する。このアルゴンガスは印加された高周波によってプラズマ化され、プラズマトーチ3-A内プラズマ室3-aでプラズマ焰を形成する。

【0144】被覆形成物質の原料の供給槽を備えた供給機112から供給した被覆形成物質の原料である平均粒子径 $2\mu\text{m}$ の炭化チタンの粉末は、5リットル/分のキャリアガス103に担持されて、プラズマトーチ3-Aの下部に設けられた被覆形成物質の原料の投入口104から、プラズマ焰中に0.6g/分の割合で導入され、プラズマ焰の熱により蒸発して気相を経て、被覆形成物質前駆体生成室3-bで被覆形成物質前駆体となる。

【0145】芯粒子粉体の供給槽を備えた供給機111から2.5g/分で供給される平均粒子径 $20\mu\text{m}$ の硼化ジルコニウムの芯粒子を、攪拌式分散機3-F1により分散させ、5リットル/分の割合で供給されるキャリアガス105により担持され、10リットル/分の流量の分散ガス106によるエジェクター式分散機3-H1及び細管分散機107により分散度 $\beta=89\%$ の分散状態に分散させ、被覆室に導入する。

【0146】高分散状態の硼化ジルコニウム準微粒子は、被覆空間の3-L2の被覆開始領域3-L1において被覆形成物質前駆体と $\beta=82\%$ の分散状態で接触及び／又は衝突し始める。

【0147】このようにして生成した。前記被覆形成物質で表面に被覆を施した被覆準微粒子は、気体と共に被覆準微粒子冷却室3-dを降下し、被覆準微粒子回収部3-Gに至る。この被覆準微粒子からなる製品は、フィルター110により気体と分離し、集められ取り出される。

【0148】得られた被覆準微粒子である、炭化チタンで表面に被覆を施した硼化ジルコニウム準微粒子を走査

型電子顕微鏡で観察したところ、図 8 に示す通り、個々の粒子は、いずれも、一様に $0.005 \mu\text{m}$ 程度の炭化チタンが超微粒子状に被覆したものであった。炭化チタンの被覆量は、体積で 20% であった。

【0149】実施例 2

平均粒子径 D_{H} が $20 \mu\text{m}$ で、体積基準頻度分布が ($[D_{\text{H}}/5, 5D_{\text{H}}]$, $\geq 90\%$) の硼化ジルコニウム (ZrB_2) 準微粒子を硼化チタン (TiB_2) で被覆した。

【0150】使用した装置は、図 9 及びその部分拡大図を図 10 に示したものであり、図 5 (d) に示した構成の具体例である。本例の被覆形成物質前駆体を生成する装置の構成は実施例 1 と同一である。準微粒子高分散処理手段群 α は、供給槽を備えた供給機 214、攪拌式分散機 5-F1、細管分散機 211 及び衝突板を利用した分散機 5-H2 で構成されており、図 2 (a) に示したものであり、図 3 (a) に示した構成に属する準微粒子高分散処理手段群の具体例である。細管分散機 211 は、内径 4mm のステンレス製である。準微粒子高分散処理手段群 α の最終分散手段である衝突板を利用した分散機 5-H2 は、SiC 製の衝突板 213 がステンレス製のホルダー 212 により設置された構成である。この衝突板を利用した分散機 5-H2 の狭義の被覆室 5-c の中に設けられており、準微粒子高分散処理手段群 α と狭義の被覆室 5-c は共有の空間を有している。また、被覆空間 5-L1 及び被覆空間の被覆開始領域 5-L2 は、狭義の被覆室 5-c 内に設けてある。本装置の準微粒子高分散処理手段群は、平均粒子径 D_{H} が $20 \mu\text{m}$ で、体積基準頻度分布が ($[D_{\text{H}}/5, 5D_{\text{H}}]$, $\geq 90\%$) の芯粒子粉体の粒子を、最終の分散処理である衝突板を利用した分散機 5-H2 の衝突板 215 を衝突直後、分散度 $\beta \geq 80\%$ に分散できる。従って、分散度 $\beta \geq 80\%$ の状態で被覆が開始される。

【0151】プラズマトーチ 5-A の上部に設けられたガス噴出口 201 に供給源 202 から 20 リットル/分のアルゴンガスを供給する。このアルゴンガスは印加された高周波によってプラズマ化され、プラズマトーチ 5-A 内プラズマ室 5-a でプラズマ焰を形成する。

【0152】被覆形成物質の原料の供給槽を備えた供給機 215 から 0.5 g/分 で供給した被覆形成物質の原料である平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ の硼化チタンの粉末は、5 リットル/分のキャリアガス 203 に担持されて、プラズマトーチ 5-A の下部に設けられた被覆形成物質の原料の投入口 204 から、プラズマ焰中に導入され、プラズマ焰の熱により蒸発して気相を経て、被覆形成物質前駆体生成室 5-b で被覆形成物質前駆体となる。

【0153】芯粒子粉体の供給槽を備えた供給機 214 から 2.5 g/分 で供給される硼化ジルコニウムの芯粒子は、攪拌式分散機 5-F1 により分散させ、20 リットル/分の割合で供給されるキャリアガス 205 により

担持され、細管分散機 211 を経て、被覆室中に設けた衝突板を利用した分散機 5-H2 によって、分散度 $\beta = 89\%$ に気中に分散させる。

【0154】高分散状態の硼化ジルコニウムの芯粒子は、被覆空間 5-L2 の被覆開始領域 5-L1 において被覆形成物質前駆体と $\beta = 89\%$ の分散状態で接触及び／又は衝突し始める。

【0155】このようにして生成した。被覆形成物質で表面に被覆が施した被覆された準微粒子は気体と共に被覆準微粒子冷却室 5-d を降下し、被覆準微粒子回収部 5-G に至る。この被覆準微粒子からなる製品は、フィルター 210 により気体と分離し、集められ取り出される。

【0156】得られた被覆された準微粒子である、硼化チタンで表面に被覆を施した硼化ジルコニウム準微粒子を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、個々の粒子は、いずれも一様に $0.005 \mu\text{m}$ 程度の硼化チタンが超微粒子状に被覆したものであった。硼化チタンの被覆量は、体積で 20% であった。

【0157】実施例 3

平均粒子径 D_{H} が $40 \mu\text{m}$ で、体積基準頻度分布が ($[D_{\text{H}}/5, 5D_{\text{H}}]$, $\geq 90\%$) の炭化ジルコニウム (ZrC) 準微粒子を炭化チタン (TiC) で被覆した。

【0158】使用した装置は、図 11 及び、その部分拡大図である図 12 に示したものであり、図 5 (b) に示した構成の具体例である。本例の被覆形成物質前駆体を生成する装置の構成は実施例 1 と同一である。準微粒子高分散処理手段群 α は、供給槽を備えた供給機 313、分散手段である攪拌式分散機 6-F1、高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物選択手段であるサイクロン 6-I で構成されており、図 2 (b) に示したものであり、図 3 (d) に示した構成の具体例である。サイクロン 6-I の高分散芯粒子粉体の粒子・気体混合物の放出部は、搬送に不可避のパイプ 307 で狭義の被覆室 6-c へ接続しており、低分散芯粒子粉体部分の放出部は、ホッパー 6-J、ロータリーバルブ 6-K を介して搬送管 310 で攪拌式分散機 6-F1 へ接続してある。本装置の準微粒子高分散処理手段群によれば、体積基準の粒度分布として、平均粒子径 D_{H} が $40 \mu\text{m}$ で、体積基準頻度分布が ($[D_{\text{H}}/5, 5D_{\text{H}}]$, $\geq 90\%$) の芯粒子粉体の粒子を、最終の処理手段であるサイクロン 6-I の高分散芯粒子粉体流の放出部で、分散度 $\beta \geq 95\%$ に分散できる。狭義の被覆室 6-c に図 11 及び図 12 のごとく被覆空間 6-L2 及び被覆空間の被覆開始領域 6-L1 が設けてある。6-C と 6-D を結合するフランジ部の制約による搬送に不可避のパイプ 307 による分散度 β の低下は少なくともとどめられる。従って、被覆開始領域において、分散度 $\beta \geq 90\%$ で被覆が開始される。

【0159】プラズマトーチ 6-A の上部に設けられた

ガス噴出口 301 に供給源 302 からアルゴンガスを 20 リットル/分で供給する。このアルゴンガスは印加された高周波によってプラズマ化され、プラズマトーチ 6-A 内プラズマ室 6-a でプラズマ焰を形成する。

【0160】被覆形成物質の原料の供給槽を備えた供給機 314 から 0.7 g/分で供給した被覆形成物質の原料である炭化チタン粉末は、5 リットル/分のキャリアガス 303 に担持されて、プラズマトーチ 6-A の下部に設けられた被覆形成物質の原料の投入口 304 から、プラズマ焰中に導入され、プラズマ焰の熱により蒸発して気相を経て、被覆形成物質前駆体生成室 6-b で被覆形成物質前駆体となる。

【0161】芯粒子粉末の供給槽を備えた供給機 313 から 2.6 g/分で供給される炭化ジルコニウムの芯粒子は、攪拌式分散機 6-F1 により分散させ、15 リットル/分のキャリアガス 305 により担持されパイプ 306 を介してサイクロン 6-I に搬送される。サイクロン 6-I は、微粉側の最大粒子径が 50 μm となるように調節されており、主に単一粒子からなる $\beta = 96\%$ の分散状態の高分散芯粒子粉末の粒子・気体混合物を、搬送に不可避のパイプ 307 を介し放出口 308 から狭義の被覆室 6-c に放出させる。一方、サイクロン 6-I により選択分離した低分散芯粒子粉末部分は、ホッパー 6-J、ロータリーバルブ 6-K を経て、10 リットル/分のキャリアガス 309 によりパイプ 310 中を搬送され、攪拌式分散機 6-F1 へフィードバックする。

【0162】高分散状態の炭化ジルコニウムの芯粒子は、被覆空間 6-L2 の被覆開始領域 6-L1 において被覆形成物質前駆体と $\beta = 94\%$ の分散状態で接触及び/又は衝突し始める。

【0163】このようにして生成した。前記被覆形成物質で表面に被覆を施した被覆準微粒子は、気体と共に被覆準微粒子冷却室 6-d を降下し、被覆準微粒子回収部 6-G に至る。この被覆準微粒子からなる製品は、フィルター 312 により気体と分離し、集められ取り出される。

【0164】得られた被覆されたセラミックス準微粒子である、炭化チタンで表面に被覆を施した炭化ジルコニウム準微粒子を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、個々の粒子は、いずれも、一様に 0.005 μm 程度の炭化チタンが超微粒子状に被覆したものであった。炭化チタンの被覆量は、体積で 20% であった。

【0165】実施例 4

実施例 1 で得られた炭化チタン (TiC) で被覆した炭化ジルコニウム (ZrB₂) 準微粒子を、直径 16mm、厚さ 10mm の円盤状に型押し成形し、その外側に六方晶窒化硼素 (h-BN) 粉末を充填した黒鉛製の型を装備するホットプレス (HP) 装置に配置し、10⁻³ torr で 2000℃まで脱気後、アルゴンガスを流しながら、温度 1900℃、圧力 20 MPa で 3 時間保持して焼結した。

その後炉冷し圧力を開放して焼結体を取り出した。

【0166】得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ビッカース微小硬度が 2400 と大変高硬度であった。この焼結体の研磨面の電子顕微鏡写真 (×1000) を図 13 に示す。図 13 から焼結体には未焼結部や気孔、欠陥等は全くなく、高度に制御された微組織の焼結体であることが分かる。

【0167】比較のために実施例 1 で用いた炭化ジルコニウム準微粒子で炭化チタンを被覆していないものと、相当する量の炭化チタン粒子とを混合した粉末を実施例 4 と同一の焼結条件で焼結した。このようにして得られた焼結体の研磨面の電子顕微鏡写真 (×1000) 図 14 に示す。この図から同一の焼結条件にもかかわらず粒子は粒成長して粗大となり、しかも気孔が多数認められ、微組織が全く制御されていないことがわかる。

【0168】実施例 5

実施例 2 で得られた炭化チタン (TiB₂) で被覆した炭化ジルコニウム (ZrB₂) 準微粒子を、直径 16mm、厚さ 10mm の円盤状に型押し成形し、その外側に六方晶窒化硼素 (h-BN) 粉末を充填した黒鉛製の型を装備するホットプレス (HP) 装置に配置し、10⁻³ torr で 2000℃まで脱気後、アルゴンガスを流しながら、温度 2200℃、圧力 20 MPa で 3 時間保持して焼結した。その後炉冷し圧力を開放して、焼結体を取り出した。

【0169】得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ビッカース微小硬度が 2700 と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、炭化ジルコニウム準微粒子は粒成長がなくこの周りに炭化チタンが均一に分布した極めて高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0170】実施例 6

実施例 3 で得られた炭化チタン (TiC) で被覆された炭化ジルコニウム (ZrC) 準微粒子を、実施例 4 で行った操作と同一の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ビッカース微小硬度が 2100 と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、ZrC 準微粒子は粒成長がなく、この周りに TiC が均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0171】実施例 7

実施例 3 の装置により、実施例 3 と略同様の条件により、平均粒子径 D_{50} が 40 μm で、体積基準頻度分布が ($[D_{50}/5, 5D_{50}]$, $\geq 90\%$) の炭化ジルコニウム (ZrC) 準微粒子を炭化チタン (TiC) で被覆し、炭化チタンを体積で 15% 被覆した被覆された炭化ジルコニウム準微粒子を得た。

【0172】この炭化チタンで被覆された炭化ジルコニ

ウム準微粒子を直径 1.6mm、厚さ 1.0mm の円盤状に型押し成形し、h-BN 粉末を充填したパイレックスガラス製のカプセルに配置し、 1.0×10^{-6} torr、400℃、12 時間脱気後封入した。このカプセルをアルゴンガスを圧力媒体とする HIP 装置に配置し、焼結温度 1900℃、焼結圧力 200MPa で 3 時間保持して焼結した。その後炉冷し圧力を開放して、焼結体を取り出した。

【0173】得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ピッカース微小硬度が 2000 と大変高硬度であった。また、焼結体の未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、ZrC 準微粒子は粒長がなく、この周りに TiC が均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0174】実施例 8

実施例 3 の装置により、実施例 3 と略同様の条件により、平均粒子径 D_H が $4.0 \mu m$ で、体積基準頻度分布が ($[D_H/5, 5D_H]$, $\geq 90\%$) の窒化ジルコニウム (ZrN) 準微粒子を窒化チタン (TiN) で被覆し、窒化チタンを体積で 25% 被覆した被覆された窒化ジルコニウム準微粒子を得た。

【0175】この被覆された窒化ジルコニウム準微粒子を、直径 1.6mm、厚さ 1.0mm の円盤状に型押し成形し、その外側に六方晶窒化硼素 (h-BN) 粉末を充填した黒鉛製の型を装備するホットプレス (HP) 装置に配置し、 1.0×10^{-3} torr で 200℃ まで脱気後、窒素ガスを流しながら、温度 1900℃、圧力 20MPa で 3 時間保持して焼結した。その後炉冷し圧力を開放して、焼結体を取り出した。

【0176】得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ピッカース微小硬度が 1800 と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、窒化ジルコニウム準微粒子は粒成長がなく、この周りに窒化チタンが均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0177】実施例 9

実施例 3 の装置により、実施例 3 と略同様の条件により、平均粒子径 D_H が $4.0 \mu m$ で、体積基準頻度分布が ($[D_H/5, 5D_H]$, $\geq 90\%$) の窒化ジルコニウム (ZrN) 準微粒子を窒化アルミ (AlN) で被覆し、窒化アルミを体積で 25% 被覆した被覆された窒化ジルコニウム準微粒子を得た。

【0178】この被覆された窒化ジルコニウム準微粒子を、焼結温度を 2000℃ とする以外は実施例 8 で行った操作と同一の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ピッカース微小硬度が 1600 と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、窒化ジルコニウム準微粒子は粒成長がなく、この周りに窒化アルミが均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0179】実施例 10

実施例 1 の装置により、実施例 1 と略同様の条件により、平均粒子径 D_H が $2.0 \mu m$ で、体積基準頻度分布が ($[D_H/5, 5D_H]$, $\geq 90\%$) の硼化チタン (TiB₂) を窒化チタン (TiN) で被覆し、窒化チタンを体積で 20% 被覆した被覆された硼化チタン準微粒子を得た。

【0180】この被覆硼化チタン準微粒子を、実施例 4 で行った操作と同一の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ピッカース微小硬度が 2900 と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、硼化チタン準微粒子は粒成長がなく、この周りに窒化チタンが均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0181】実施例 11

実施例 1 の装置により、実施例 1 と略同様の条件により、平均粒子径 D_H が $2.0 \mu m$ で、体積基準頻度分布が ($[D_H/5, 5D_H]$, $\geq 90\%$) の硼化チタン (TiB₂) をチタン (Ti) で被覆し、チタンを体積で 16.8% 被覆した被覆された硼化チタン準微粒子を得た。

【0182】この被覆された硼化チタン準微粒子を、焼結温度を 1600℃ とする以外は実施例 8 で行った操作と同一の条件下で窒素ガスを流しながら焼結した。得られた焼結体の組成は、硼化チタン (TiB₂) が体積で 80% と窒化チタン (TiN) が体積で 20% であった。焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ピッカース微小硬度が 3100 と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、硼化チタン準微粒子は粒成長がなく、この周りに窒化チタンが均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0183】実施例 12

実施例 1 の装置により、実施例 1 と略同様の条件により、平均粒子径 D_H が $2.0 \mu m$ で、体積基準頻度分布が ($[D_H/5, 5D_H]$, $\geq 90\%$) の窒化チタン (TiN) を窒化アルミ (AlN) で被覆し、窒化アルミを体積で 20% 被覆した被覆された窒化チタン準微粒子を得た。

【0184】この被覆された窒化チタン準微粒子を、焼結温度を 2000℃ とする以外は実施例 4 で行った操作と同一の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で 99% 以上と大変緻密であり、ピッカース微小硬度が 1700 と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、窒化チタン準微粒子は粒成長がなく、この周りに窒化アルミが均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0185】実施例 13

実施例 1 の装置により、実施例 1 と略同様の条件によ

り、平均粒子径 D_H が $20\mu m$ で、体積基準頻度分布が $([D_H/5, 5D_H], \geq 90\%)$ の窒化チタン(TiN)を窒化アルミ(AlN)で被覆し、窒化アルミを体積で20%被覆した被覆された窒化チタン準微粒子を得た。

【0186】この被覆された窒化チタン準微粒子を、焼結温度を $2000^\circ C$ とする以外は実施例7で行った操作と同一の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で99%以上と大変緻密であり、ビッカース微小硬度が1700と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、窒化チタン準微粒子は粒成長がなく、この周りに窒化アルミが均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0187】実施例14

実施例1の装置により、実施例1と略同様の条件により、平均粒子径 D_H が $20\mu m$ で、体積基準頻度分布が $([D_H/5, 5D_H], \geq 90\%)$ の窒化チタン(TiN)をアルミナ(Al_2O_3)で被覆し、アルミナを体積で20%被覆した被覆された窒化チタン準微粒子粉体を得た。

【0188】この被覆された窒化チタン準微粒子を、焼結温度を $1700^\circ C$ とする以外は実施例7で行った操作と同一の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度が測定誤差内で99%以上と大変緻密であり、ビッカース微小硬度が2200と大変高硬度であった。また、焼結体には未焼結部分や気孔、欠陥等は全くなく、窒化チタン準微粒子は粒成長がなく、この周りにアルミナが均一に分布した高度に制御された微組織の焼結体であった。

【0189】

【発明の効果】本発明によれば、体積基準頻度分布で平均粒子径が $10\mu m$ を越えるセラミックス準微粒子からなる芯粒子粉体を気中に分散させ、この分散した芯粒子

粉体の粒子を平均粒子径に応じて分散度 β が80%以上、90%以上、95%以上、97%以上又は99%以上である分散状態で被覆形成物質前駆体と接触又は衝突させることによって、単一粒子状態でその表面を被覆形成物質で被覆を施した被覆されたセラミックス準微粒子が得られる。この被覆されたセラミックス準微粒子を焼結することにより、均一で、緻密で、且つ強固に焼結された、高度に制御された微組織を有する高性能なセラミックス焼結体を得られた。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】粉体粒子の分布図であり、(a)は分散度 β を表わし、(b)は粒径 $D_1 \sim D_3$ の範囲の粒子が体積で90%を占める粉体の粒径対体積基準頻度を表わす。

【図2】(a)～(c)は準微粒子高分散処理手段群の基本構成を示すブロック図。

【図3】(a)～(g)は準微粒子高分散処理手段群の構成をより詳細に説明するブロック図。

【図4】(a)～(e)は芯粒子粉体に被覆が開始される態様を示す図。

20 【図5】(a)～(g)は被覆されたセラミックス粒子を製造するための装置の構成を説明するブロック図。

【図6】実施例1で用いる装置を示す図。

【図7】実施例1で用いる装置の部分拡大図。

【図8】実施例1で得られた被覆されたセラミックス準微粒子の走査電子顕微鏡写真。

【図9】実施例2で用いる装置を示す図。

【図10】実施例2で用いる装置の部分拡大図。

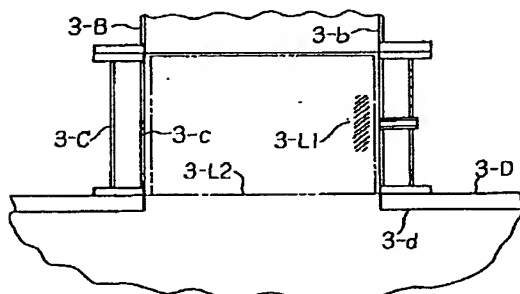
【図11】実施例3で用いる装置を示す図。

【図12】実施例3で用いる装置の部分拡大図。

30 【図13】実施例4で得られた焼結体の研磨面の走査電子顕微鏡写真。

【図14】比較例の焼結体の研磨面の走査電子顕微鏡写真。

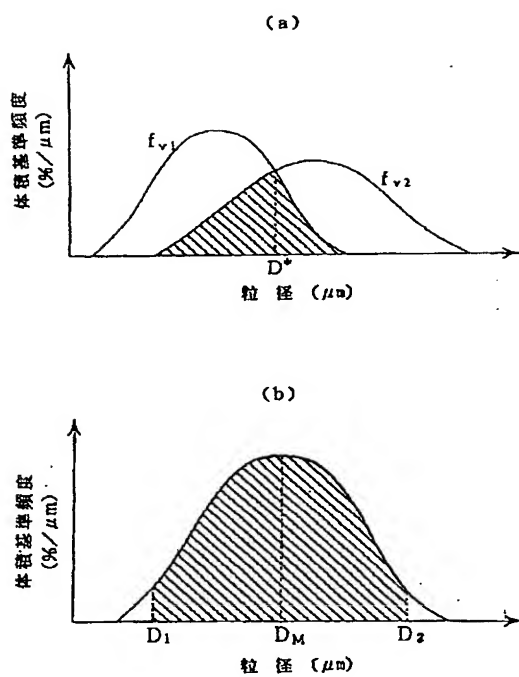
【図7】



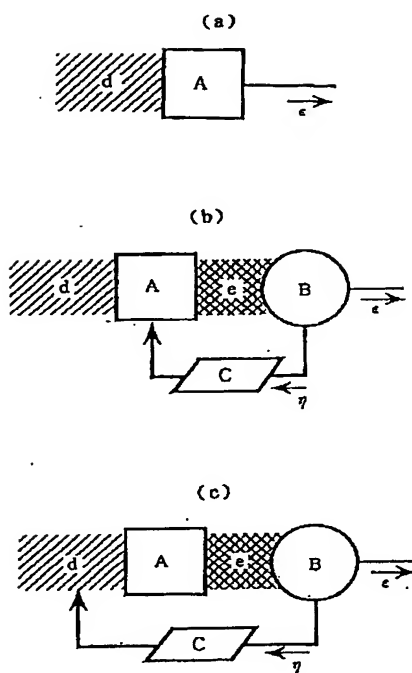
【図8】



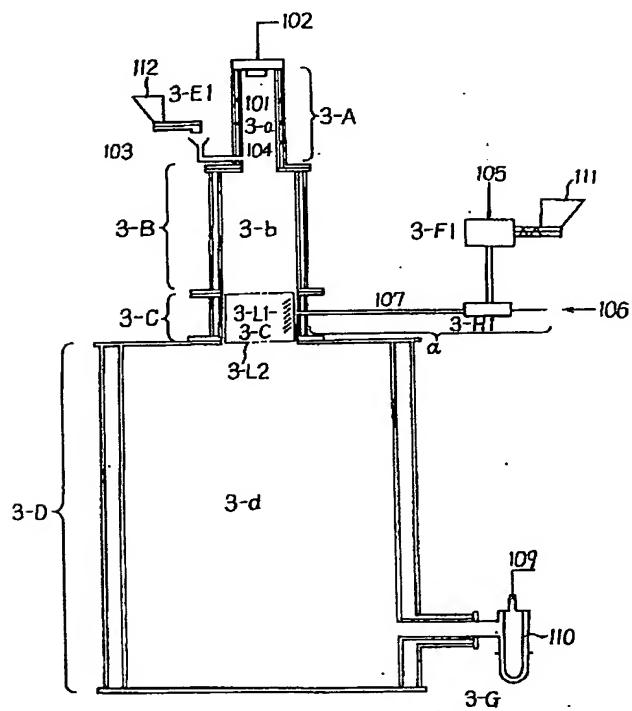
【図 1】



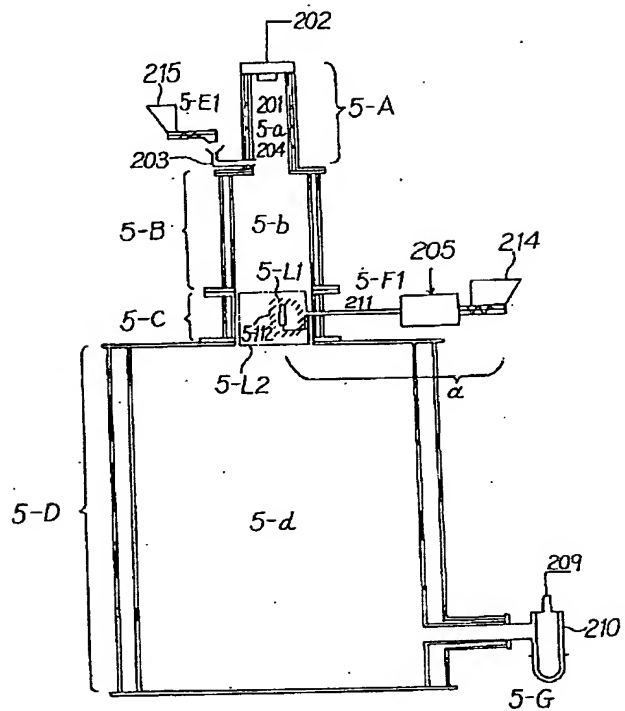
【図 2】



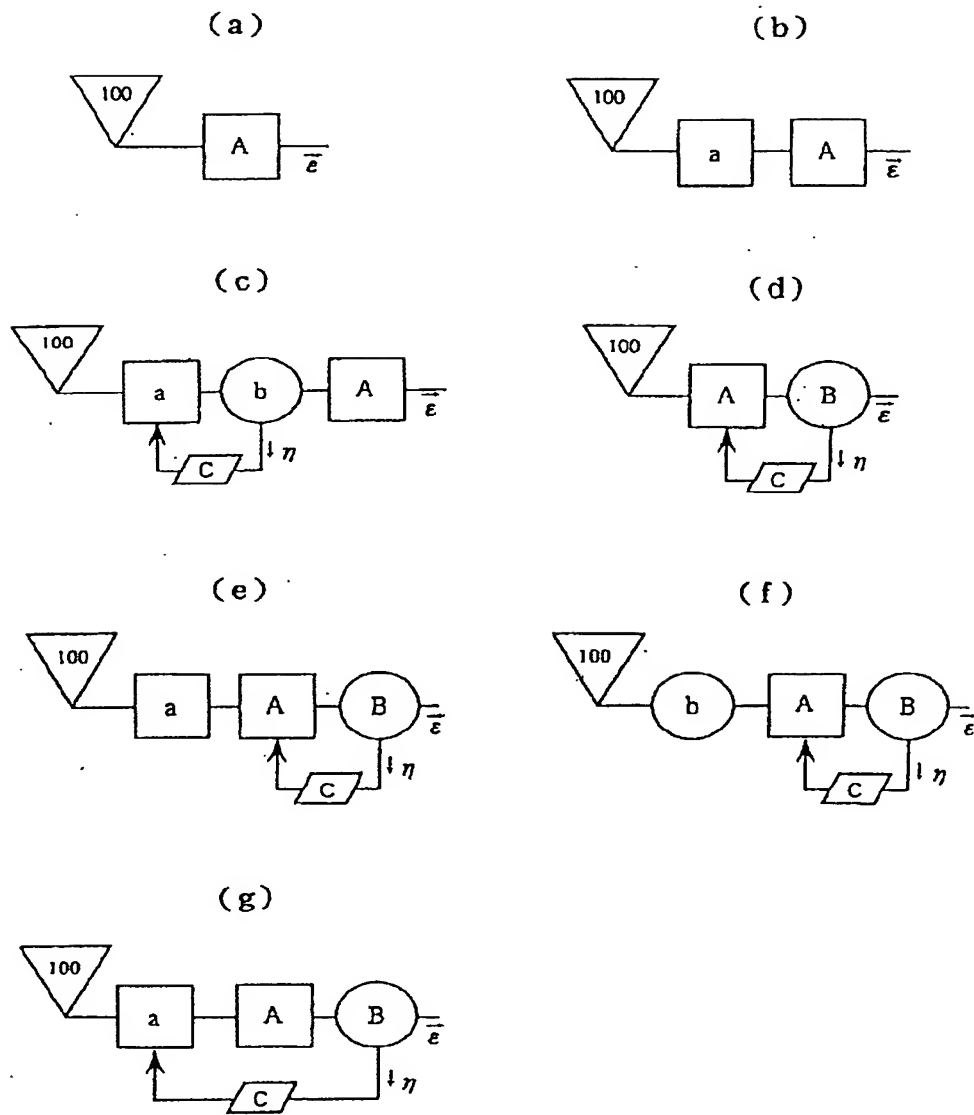
【図 6】



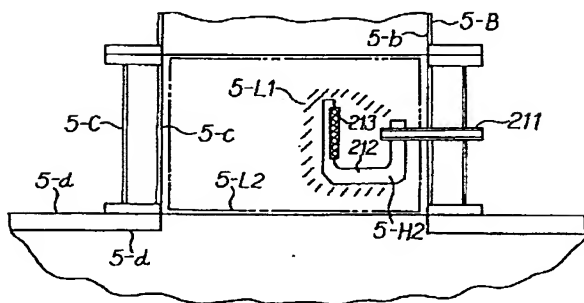
【図 9】



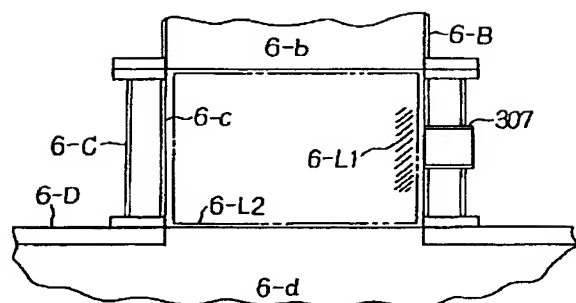
【図 3】



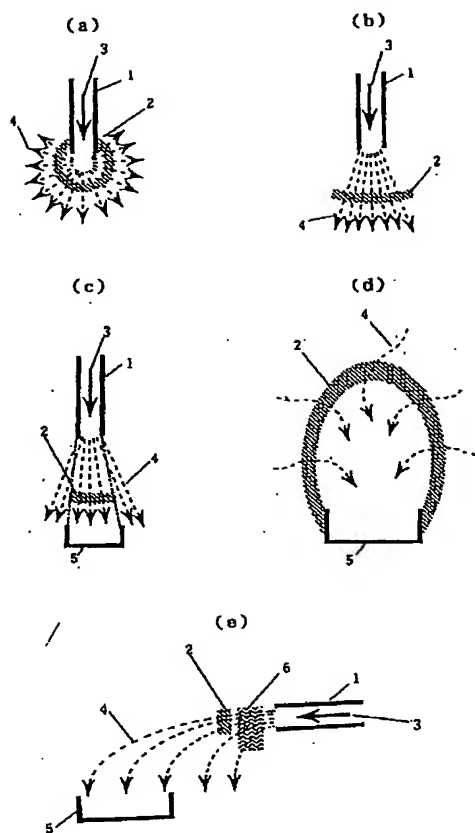
【図 10】



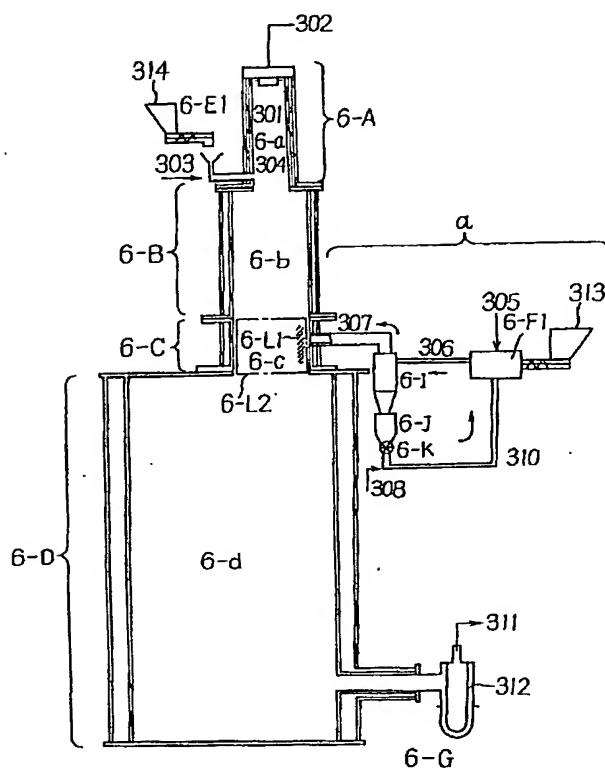
【図 12】



【図 4】

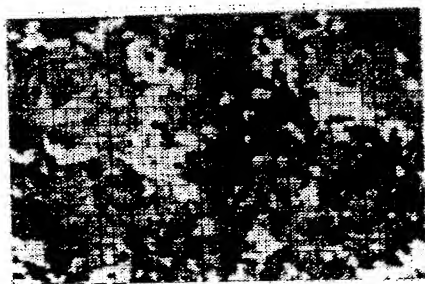


【図 11】



【図 13】

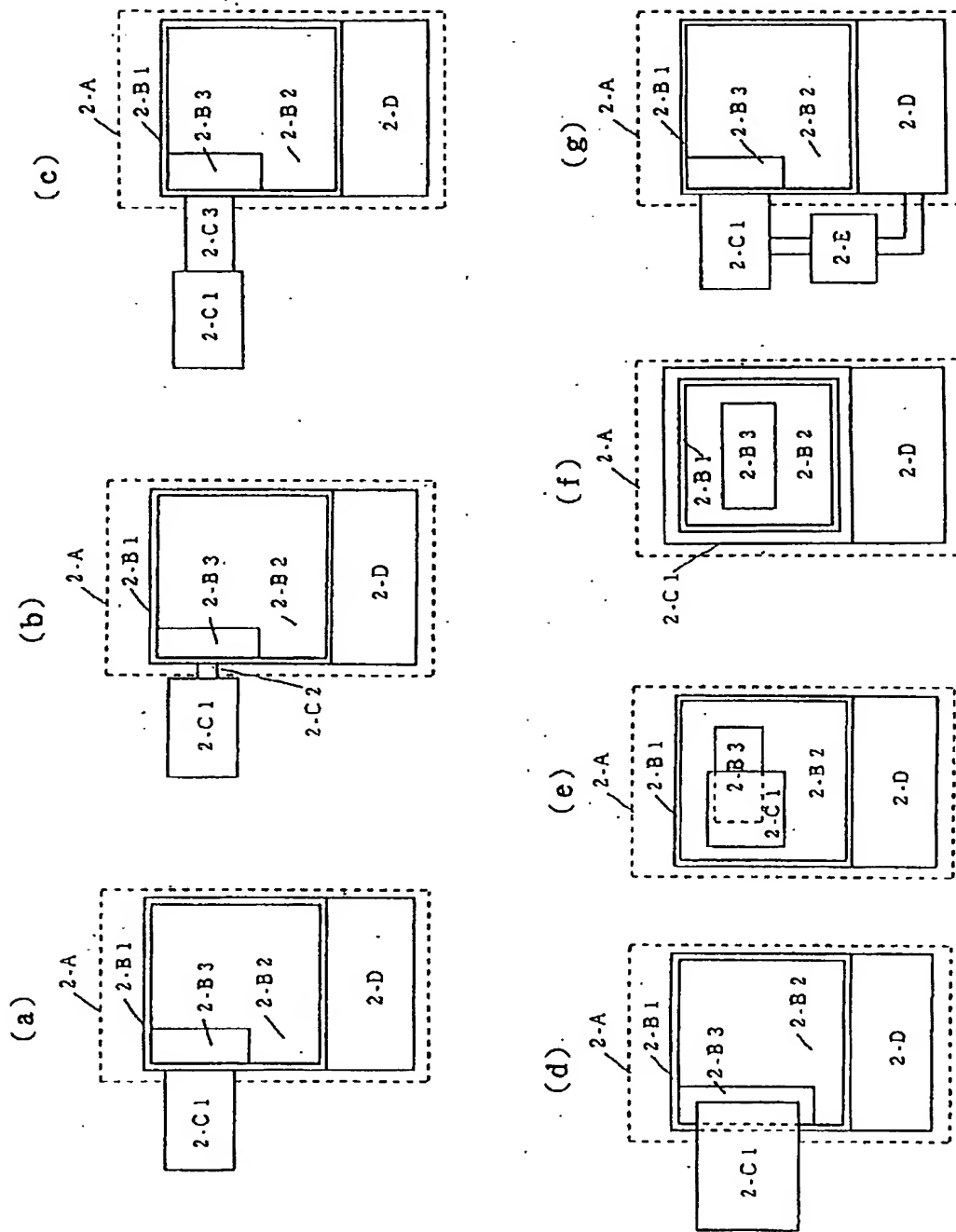
真写用代用面図



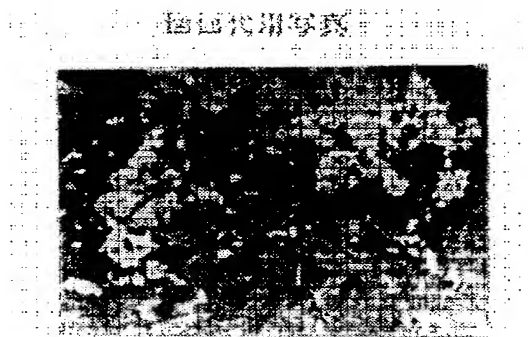
写

真

【図 5】



【図 1 4】



写 真

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶ C 0 4 B 41/87	識別記号 F	庁内整理番号 F I	技術表示箇所
(72) 発明者 桑 正市 愛知県津島市鹿伏兎町字二之割150番地の 2	(72) 発明者 秋山 聡 埼玉県川越市稲荷町17番22号	(72) 発明者 濱田 美明 埼玉県川越市末広町3丁目4番8号	(72) 発明者 黒田 英輔 埼玉県川越市西小仙波町2丁目16番4号
(72) 発明者 山田 幸良 埼玉県比企郡川島町八幡3丁目6番18号			
(72) 発明者 冬木 正 埼玉県入間郡大井町緑ヶ丘2丁目23番16号			